Chem. 1444 na Hirzel

Der Führer

in die

organische Chemie.

Mit

besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen

zur

Pharmacie, Medicin und Toxikologie.

Von

Dr. Heinrich Hirzel,

Privatdocent der Chemie und Pharmacie an der Universität zu Leipzig, Assistent am *Kühn*'schen Laboratorium daselbst etc. etc.

Nebst

vielen in den Text gedruckten, *erläuternden Schema's*, einem *analytischen Anhange*, *systematischer Inhalts-Uebersicht* und *alphabetischem Register*.

Leipzig,

Verlag von Herrmann Bethmann.

1854.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

VORWORT.

Vor zwei Jahren versuchte ich durch den „Führer in die unorganische Chemie“ denen, welche sich mit dieser schönen Wissenschaft beschäftigen und beschäftigen wollen, behülflich zu sein. Das Buch fand eine günstige Aufnahme und dadurch freudig ermuthigt, fasste ich den Entschluss, das begonnene Werk auch weiter zu führen und nun den **„Führer in die organische Chemie“** in gleicher Weise zu bearbeiten. Diesen Entschluss habe ich trotz vieler störender Verhältnisse glücklich zur Ausführung gebracht, so dass mir heute die Freude vergönnt ist, das neue Werk zu bevorworten und somit dem „Führer in die unorganische Chemie“ einen Genossen nachfolgen zu lassen.

Bei der Bearbeitung des „Führers in die organische Chemie“ war wiederum das Princip „Fasslichkeit nebst Gründlichkeit“ mein Leitstern. Ich bemühte mich durch eine ungekünstelte Gruppirung, Aehnliches zusammenzustellen und dadurch die Uebersicht zu erleichtern. Untergeordnete, nicht in der Natur vorkommende organische Verbindungen finden sich (mit Ausnahme ganz allgemeiner Producte) stets unter den Umsetzungs- und Zersetzungsproducten des Körpers, welchem sie ihre Entstehung hauptsächlich verdanken; und damit das Verhältniss von Primärem und Secundärem deutlicher hervortrete, sind die Abschnitte über die Zersetzungen in kleinerer Schrift gedruckt worden. Da jedoch auch viele Zersetzungsproducte wieder in mannigfache neue Körper übergeführt werden

können, so war es nothwendig, zur Unterscheidung von Secundärem und Tertiärem eine noch kleinere Schrift in Anwendung zu bringen. Bei der Besprechung theoretischer Ansichten, habe ich mich fern von unnöthigen Speculationen gehalten; ich habe die verschiedenen Theorien mitgetheilt und zugleich ausgesprochen, welche von denselben mir am wahrscheinlichsten erscheint; doch habe ich jede Polemik sorgfältig vermieden. — Wichtige Zersetzungsprocesse sind, wo es möglich war, durch Schema's erläutert worden. — Die Anordnung des grossen Materials ergiebt sich aus der „systematischen Inhalts-Uebersicht". — In dem „analytischen Anhang" sind nur die Reactionen der wichtigsten organischen Verbindungen mitgetheilt worden. Ich hatte erst die Absicht, zugleich eine Anleitung zur quantitativen Analyse, besonders thierischer Flüssigkeiten, zu geben, doch durfte ich das Werk nicht noch umfangreicher werden lassen, und daher unterliess ich die Bearbeitung dieses ausserdem für ein Werk über allgemeine organische Chemie etwas zu speciellen Gegenstandes.

Ich übergebe hiermit mein Werk der Oeffentlichkeit mit dem Wunsche, dass es seine Bestimmung, trotz der Mängel, die es gewiss besitzt, dennoch erfüllen möge.

Leipzig, im August 1854.

Der Verfasser.

SYSTEMATISCHE INHALTS-ÜBERSICHT.

EINLEITUNG.

Unterschiede zwischen unorganischen und organischen Verbindungen 3. Welches ist die Constitution der organischen Verbindungen 6. *Berzelius's* Ansichten, Radicaltheorie 7. Substitutionserscheinungen 10. *Dumas's* Ansichten, Substitutionstheorie 13. Erscheinungen der Paarung 15. *Laurent's* Ansichten, Kerntheorie 16. *Löwig's* Ansichten, Radical-Kerntheorie 17. Physikalische Verhältnisse 23. Chemische Verhältnisse 25. Bildung organischer Verbindungen 25. Zersetzung organischer Verbindungen 27. Freiwillige Umsetzungen 27. Durch andere Körper angeregte Umsetzungen 28. Gährungserscheinungen und Fäulniss 31. Gährungs- und Fäulniss-Theorien 35. Zersetzungen durch die Wärme 39. Zersetzungen durch Licht und Electricität 41. Zersetzungen durch Combustoren 41. Zersetzungen durch Säuren 42. Zersetzungen durch Basen 44. Zersetzungen durch Salze 45.

DIE ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan 50.

Cyan mit den Combustoren 51.

Cyansäure 52.

Cyamelid, Allophansäure, Trigensäure 53.

Knallpräparate 54.

(Oxycyansäure) 57.

Cyanursäure 60. Chlorcyangas 62.

Cyanamid 63.

Flüssiges Chlorcyan 64. Festes Chlorcyan 64. Bromcyan und Jodcyan 65. Schwefelcyankalium 66.

Schwefelcyanwasserstoff 68. Schwefelcyan 69. Ueberschwefelcyanwasserstoff 70.

Rubeanwasserstoff und Flaveanwasserstoff 71. Selencyankalium 72.

Cyan mit den Combustibilien.

Cyanwasserstoff (Blausäure) 73.

Azulmsäure, Paracyansäure 77. Chlorcyanwasserstoff 78.

Cyankalium 81. Cyannatrium 82. Cyaneisen 83.

Gelbes Blutlaugensalz 84. Nitroprussid 86. Rothes Blutlaugensalz 89. Berlinerblau 91.

CyanMangan — Kobalt — Nickel 94. CyanZink — Cadmium — Blei — Kupfer — Silber 95. Cyanquecksilber 95. CyanGold — Platin — Iridium — Titan 96.

Mellan 97.

Mellan mit den Combustoren 98.

Mellan mit den Combustibilien 98.

Mellankalium 98. Mellanwasserstoff 99. Mellam 100. Melamin 101. Ammelin und Ammelid 101.

Verbindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Säuren.

Reihe der Oxalsäure 103.
Oxalsäure 104.
Oxamid und Oxaminsäure 108.
Mesoxalsäure 108. Honigsteinsäure 108. Krokonsäure 109. Rhodizonsäure 109. Fumarsäure 110.
Mafursäure 111.
Aconitsäure 111.
Flavequisetin 111.
Bernsteinsäure 112.
Succinon, Succinamid 115.
Aepfelsäure 115.
Maleamid, Asparagin 117. Asparaginsäure 118.
Weinsäure 118.
Tartralsäure, Tartrelsäure, Metaweinsäure, Isoweinsäure, Isotartridsäure, Pyroweinsäure 121. Dextroracemsäure, Levoracemsäure 127.
Traubensäure 128.
Paratartralsäure, Paratartrelsäure, Brenztraubensäure 128.
Citronsäure 129.
Itaconsäure 130. Citraconsäure, Mesaconsäure 131.
Milchsäure 132.
Paramilchsäure 134. Lactid, Lacton 135.
Chelidonsäure 137.
Chelidinsäure 137.
Meconsäure 138.
Komensäure 138. Pyromeconsäure, Parameconsäure 139.
Angelicasäure 139. Chinasäure 140.
Hydrochinon, Chinon 141. Chlorchinon, Chloranil 142.
Caïncasäure 143.
Chiococcasäure 143.
Veratrumsäure 144. Santonsäure (Santonin) 144. Bebeerusäure, Euphorbiasäure, Digitalsäure, Hemidesminsäure, Coccogninsäure, Polygalasäure, Kramersäure 146. Columbosäure, Achilleasäure, Boletsäure, Schwammsäure, Phycinsäure 147.
Reihe der Ameisensäure 147.
Ketone und Aldehyde 152.
Ameisensäure 155.
Chloroform 157. Chlorkohlenstoffe 158. Bromoform und Jodoform 159. Cyanjodoform und Sulfoform 160.
Essigsäure 160.
Aceton 165. Sulfessigsäure, Chloressigsäure 166. Acetonitryl 170. Aldehyd 171.
Allanin 172. Thialdin, Selenaldin, Carbothialdin 173.
Acetylige Säure 173. Chloracetyl 173.
Metacetonsäure (Propionsäure) 174.
Metaceton 175. Propaldehyd 176.
Buttersäure 176.
Butyron 178. Butaldehyd 179.
Baldriansäure 180.
Valeron 183. Valaldehyd 183.
Capronsäure 184.
Vaccinsäure 185. Capron, Capaldehyd 185.
Oenanthylsäure 186.
Oenaldehyd (Oenanthol) 187.
Caprylsäure 188.
Caprylon 188.

Pelargonsäure (Oenanthsäure) 188.
Pelargon 189.
Caprinsäure 190.
Caprylaldehyd, Rautenöl 191.
Coccinsäure 191. Pichurimtalgsäure, Laurostearinsäure 192.
Laurostearon 192.
Myristicinsäure 192.
Myriston 192.
Stillistearinsäure, Solanostearinsäure 193. Palmitinsäure, Ricinstearinsäure, Olidinsäure, Aethalsäure, Madiasäure, Bogbuttersäure 193. Margarinsäure 195. Talgsäure (Stearinsäure) 196.
Korksäure 200. Pimelinsäure 201. Adipinsäure 201. Lipinsäure 201.
Stearophansäure, Bassiasäure 202. Moringasäure, Behensäure 203. Cerosinsäure 203. Cerotinsäure 203. Melissinsäure 204. Butterölsäure 204. Oleinsäure 205.
Elaidinsäure 206. Fettsäure 206. Schwefelodmyl 207. Filixolin 207. Filixolinsäure 208.
Ricinölsäure 208. Döglingsäure 209. Erucasäure 209. Anacardsäure 209.
Cardol 210.
Olinsäure 211. Fette Oele und Feste Fette 212. Gehirnfette 217. Gallenfett 218. Ambrafett, Castorin, Lithofellinsäure 219. Die Fette in höherer Temperatur; Acrolein 220. Die Fette mit Basen; Seifen und Pflaster 221. Wachse 223. Wallrath 226.

Reihe der Benzoësäure 226.
Benzoësäure 231.
Benzin (Benzol) 233. Chlorbenzoësäuren 235. Nitrobenzoësäuren 235. Sulfobenzoësäure 235. Chlorniceïnsäure 236. Benzon 237. Benzoyloxyd 237. Benzonitryl 238.
Bittermandelöl 239.
Benzoïn 241. Benzil (Benzoyl) 241. Stilbylige Säure 243. Chlorbenzoyl, Brombenzoyl 243. Mandelsäure 244. Picramyl 245. Hydrobenzamid (Stickstoffpicramyl) 246.
Spiroylige Säure 248.
Mellansäure, nitrospiroylige und chlorspiroylige Säure 249.
Spiroylsäure 251.
Spirol (Phenol) 252. Nitrospiroylsäure 253. Chlorspiroylsäure 254.
Toluylsäure 254.
Tolin (Toluol) 255. Nitrotoluylsäure 257.
Anisylige Säure 257. Anisylsäure 258.
Anisol 259. Nitranissäure, Chloranissäure 261. Anisöl 261. Fenchelöl, Sternanisöl, Esdragonöl 262.
Zimmtsäure 262.
Cinnamin (Styrol) 263. Nitrozimmtsäure 264. Zimmtöl 265. Cinnameïn 266. Styracin 266. Tolen 267.
Coumarylige Säure (Cumarin) 267.
Nitrocoumarylige Säure 268. Coumarylsäure 268.
Cuminsäure 269.
Cumin (Cumol) 269. Nitrocuminsäure, Chlorcuminyl 270. Römisch Kümmelöl 271. Cymol (Cymen) 272.
Nelkensäure 273.
Nelkenöl 273. Caryophyllin, Eugenin, Carmufelsäure 274.
Guajacsäure 275.
Guajacharz 275. Guajacol 275.

Reihe der Gerbsäuren (Gerbstoffe) 275.
Galläpfelgerbsäure (Tannin) 283.
Galläpfel 283. Gallussäure 285. Pyrogallussäure, Mellangallussäure, Tannomellansäure, Blaugallussäure, Ellagsäure 286. Tannoxylsäure, Tanningenamsäure 287. Kinogerbsäure 288.

Catechugerbsäure 289.
Catechusäure 290. Brenzcatechin 291.
Chinagerbsäure 291.
Chinaroth 292.
Chinovagerbsäure 292.
Chinovaroth 293.
Kaffeegerbsäure 293.
Viridinsäure 293. Kaffeesäure, Grünsäure 294.
Boheasäure 295. Moringerbsäure 295.
Brenzmoringerbsäure, Rußmorinsäure 296. Morinsäure 297.
Rubichlorsäure, Rubitannsäure 297.
Chlorrubin, Chlorogenin 298.
Ipecacuanhasäure 298. Aspertannsäure 298. Galitannsäure 299. Eritannsäure 299.
Erixanthin 299.
Leditannsäure 299.
Ledixanthin 299. Ericolin, Ericinol 300.
Callutannsäure 300.
Calluxanthin 300.
Rhodotannsäure 300.
Rhodoxanthin 300.
Quercitrongerbsäure 300.
Quercitrin 301.
Tannaspidsäure 301. Pteritannsäure 301.
Filixsäure (Filicin) 302.
Reihe der Farbstoffsäuren (Farbstoffe) 302.
Chromogene 303. Farbstoffe der Blüthenblätter 303. Krappfarbstoffsäuren, Ruberythrinsäure (Rubian) 309.
Alizarin, Garancin 310. Purpurin, Verantin 313. Rubiretin, Rubianin, Krappzucker 314.
Morindin 314.
Morindon 314.
Rutinsäure 315. Carminsäure 316.
Carmin 318.
Anchusin 318.
Alkannagrün 319.
Santalsäure 319. Brasilinsäure 319. Hämatoxylin 320.
Hämateïn 321.
Purreesäure 322. Carthaminsäure 323.
Safflor 323.
Polychroit 324. Scoparin 325. Gentiansäure 325. Phloridzinsäure (Phloridzin) 326.
Phloretin, Phloridzeïn 327.
Chrysorhamnin 327.
Rhamnin, Xanthorhamnin 328.
Orleanfarbstoff 328. Plumbagin, Curcumin, Luteolin (Wau), Aristolochiin, Spiraeain 329.
Flechtenfarbstoffe.
Orseille 332. Persio 333. Lackmus 333. Erythrinsäure 334.
Orcin, Orceïn 335. Erythrelinsäure 336. Pikroerythrin, Erythromannit 336.
Alpha-Orsellsäure 337.
Alpha-Orsellinsäure 337.
Beta-Orsellsäure 338.
Beta-Orsellinsäure 338. Roccellinin 338.
Evernsäure 338.
Everninsäure 339.
Gyrophorsäure 339. Usninsäure 340. Chrysophansäure 341.
Rumicin, Rhaponticin, Aporetin 342.

Cetrarsäure 342.
Lichenstearinsäure 343.

Indifferente Verbindungen.

Reihe der Geschmackstoffe 344.
Bitterstoffe 345.
Colocynthin, Lactucin, Lupulin, Tanacetin, Arnicin, Asarin, Scillitin, Cyclamin, Menyanthin, Linin, Ilicin, Daphnin, Bryonin, Corniin, Lilacin 347. Quercin, Juglandin 348. Salicin 348.
Saligenin, Saliretin 349. Helicin 350. Olivil, Rufin 351.
Populin 351.
Nitropopulinsäure 352.
Cocculin (Pikrotoxin) 353. Columbin 354. Aesculin 354.
Aesculetin 355.
Arbutin 356.
Arctuvin, Arctuveïn 357.
Aloin 357.
Chrysamminsäure, Polychromsäure 358.
Smilacin 360. Absynthiin 360. Antiarin 361.
Upas Anthiar 361.
Quassiin 362. Cnicin 363. Olivil 363. Physalin 364. Limonin 364. Digitalin 365. Gratiolin 366. Saponin, Struthiin, Githagin 367.
Senegin 368.
Süssstoffe 368.
Glycyrrhizin 370. Glycerin 371.
Glonoin 373.
Mannit 373.
Manna 373. Nitromannit 375.
Phycit 376. Dulcose 376. Quercit 377. Sorbin 378.
Sorbinsäure 379.
Inosit 379. Milchzucker 380.
Schleimsäure 381. Nitromilchzucker 382.
Rohrzucker 382.
Caramel 384. Zuckersäure 385. Nitrozucker 386.
Traubenzucker 387.
Stärkezucker 388. Holzzucker, Honigzucker, Harnzucker, Ameisenzucker 389. Zuckerschwefelsäure 390. Melassinsäure, Apoglucinsäure, Glucinsäure 391.
Fruchtzucker 392.
Syrupzucker, Dextrinzucker 393.
Neutralstoffe 393.
a) *In Zucker überführbare Neutralstoffe* 394.
Pflanzenfaser (Cellulose) 396.
Bildung von Torf, Braunkohle und Steinkohle 399. Xyloïdin (Nitroamylum) 400. Pyroxylin (Schiessbaumwolle) 400. Collodium 402. Korksubstanz 403.
Stärke (Amylum) 404.
Amidulin 406. Nitrostärke, Bromstärke, Jodstärke 407. Amyloïd 408. Moosstärke 408. Paramylon (Thierstärke) 409.
Inulin 410. Dextrin 411. Gummi 412.
Pflanzenschleim, Cerasin, Bassorin, Tragantin, Gummischleim 414.
b) *Pektinsubstanzen* 415.
Pektose 415.
Pektin 417. Parapektin, Metapektin, Pektosinsäure, Pektinsäure 418. Parapektinsäure, Metapektinsäure 419.

c) *Humuskörper* 419:
Ulmin 423. Humin 423. Ulminsäure 424. Huminsäure 425. Geinsäure 426. Quellsatzsäure 426. Quellsäure, Brunnensäure 427.
d) *Harzige Neutralstoffe* 427.
Angelicin, Cusparin, Imperatorin, Melampyrin, Primulin, Aurantiin 429. Peucedanin 429. Athamantin 430.
Oroselon 431.
Apiin 432. Parin 433. Cubebin 433. Kämpherin 434. Elaterin 435. Lactucon 435. Asclepion 436. Laurin 436.

Reihe der Harze 437.
Gewöhnliche Harze 440.
Drachenblut 441. Benzoëharz 441. Gummigutt 442. Gummilack 442. Guajac-Harz 443. Ammoniacum 443. Opoponax Galbanum, Asa foetida 444. Sagapenum 445. Terpentinharze 445.
Gemeiner Terpentin 445.
Silvinsäure, Pininsäure 446.
Französischer Terpentin 446.
Pimarsäure 446.
Strassburger Terpentin 447. Venetianischer Terpentin 447. Canadischer Terpentin 447. Syrischer Terpentin 448.
Copaivaharz (Copaivasäure) 448. Dammaraharz 449. Mastix 449. Bdellium, Sandarak 450. Euphorbium, Kuhbaumharz, Olibanum 451. Copal 452. Sarcocollaharz, Elemiharz, Animeharz 453. Arbol a brea-Harz, Palmwachsharz 454. Birkenharz, Ladanum, Scammonium 454. Pastoharz, Maynasharz, Calophyllumharz 455. Masopin, Myrrhe 455. Myroxocarpin, Perubalsam, Tolubalsam 456. Storax 457. Anthiarharz 458. Jalappaharz 458.
Rhodeoretin 459.
Fossile Harze 461.
Bernstein 461.
Bernsteinöl, Bernsteinharz 462.
Xyloretin, Boloretin, Tekoretin, Phylloretin 463. Harze des Torfs 463.
Fichtelit, Dopplerit 463.
Harze der Braunkohlen und Steinkohlen 464.
Hartin, Hartit 464. Pyropyssit, Leukopetrin, Georetinsäure, Geomyricin 464. Geocerinsäure 465. Scheererit, Scleretinit, Piauzit, Ixolyt 465.
Erdharze 466.
Asphalt, Asphalten 466. Erdöl (Steinöl) 466. Schieferöl 467. Elaterit, Ozokerit 467. Hatchetin, Idrialin, Highgateharz 468. Berengelit 468.
Kautschuckkörper 469.
Kautschuck (Gummi elasticum). 469.
Kautschen, Hevéen, Kautschin 472. Vulcanisirtes Kautschuck 472.
Gutta-Percha 473.
Reine Gutta 474. Krystalban, Fluavil 475.
Viscin (Vogelleim) 475.

Reihe der ätherischen Oele und Camphore 476.
Terpentinöl 484.
Tereben, Colophen 485. Terpentinchlorür, Terpin 486. Chlorwasserstoff-Terpentinöl 487. Terpentinsäure 488. Terephtalsäure, Terebenzinsäure, Terechrysinsäure 489.
Citronöle 490.
Citronöl 490. Limmetteöl 491.
Limmettsäure 491.

Bergamottöl 491. Pomeranzenöl, 491. Pomeranzenblüthöl 491.
Wachholderbeeröl 492. Sadebaumöl, Birkenöl, Thujaöl 492. Grasöl, Cubebenöl, Pfefferöl, Copaivaöl, Elemiöl, Olibanuöl 493. Petersilienöl, Imperatoriaöl, Corianderöl 494. Athamantaöl 495. Kümmelöl (Carviöl) 495.
Carven, Carvol 495.
Carvacrol 496.
Cajeputöl, Burseraöl, Ingweröl 496. Galgantöl, Poleyöl, Viridöl 497. Pfeffermünzöl 497.
Menthencampher, Menthen 497.
Salbeiöl, Monardöl, Ysopöl, Majoranöl, Origanumöl 498. Rosmarinöl, Lavendelöl 499. Thymianöl 499.
Thymen, Thymol 499.
Wermuthöl 500. Wurmsamenöl 500.
Cinaeben, Cinaephen 500.
Chamillenöl, Matricariaöl, römisch Chamillenöl, Achilleaöl 501. Tanacetöl, Baldrianöl, Calmusöl 502. Muscatblumenöl 502.
Muscatblüthcampher 502.
Cedernöl 502.
Cedren, Cedercampher 503.
Chenopodiumöl, Rosenöl, Ocoteaöl 503. Pichurimöl, Sassafrasöl 504. Laurineencampher 504.
Camphron, Campholsäure 505. Camphin, Camphon, Camphersäure 506.
Borneocampher und Campheröl 507. Alantcampher (Helenin) 507. Asarumcampher (Asarin) 508. Anemoncampher (Anemonin) 508.
Anemonsäure 509.
Veilchencampher (Irin) 509. Mekonin 509.
Mechloïnsäure 510.
Cantharidin 510. Furfurol 511.
Thiofurfurol, Stickstofffurfurol, Metafurfurol 512.
Fucusol 512.
Thiofucusol 513.
Fermentole 513.
Reihe der Producte der trockenen Destillation 513.
Gasförmige Producte 515.
Grubengas 516. Elaylgas 517.
Chlorelayl, Schwefelelayl 519. Bromelayl, Jodelayl 520.
Propylengas 521. Butylengas (Ditetryl) 521.
Flüssige Producte 521.
Theerarten 522. Kreosot 523.
Hexachlorxylon, Pentachlorxylon 525.
Kapnomor 526. Picamar 527. Eupion 527. Steinkohlentheeröl 528. Harztheeröl 528.
Feste Producte 528.
Naphtalin 529.
Naphtalinchloride 530. Naphtalinnitroproducte 532.
Phtalsäure 535.
Naphtalinsulfproducte 536.
Anthracin 537.
Chloranthracin, Nitranthracin 538.
Pyren 538. Chrysen, Retisteren 539. Paraffin 539. Pyroxanthin 541.
Pyroxanthogen 541.
Pittakal, Cedriret, Rosolsäure, Brunolsäure 542.

Basen. Alkohole.

Methylalkohol (Holzgeist) 547.
Methyl 550. Methyloxyd (Methyläther) 550. Methyloxydsalze 551.

Schwefelsaures Methyloxyd 551. Methyloxydschwefelsäure 552. Isomethionsäure 552. Salpetersaures Methyloxyd 552. Borsaures, kohlensaures Methyloxyd 552. Oxychlorkohlensaures, sulfokohlensaures Methyloxyd 553. Cyansaures, cyanursaures Methyloxyd 553.
Methylharnstoff 553. Dimethylharnstoff 554.
Oxalsaures, oxaminsaures, bernsteinsaures Methyloxyd 554. Methyloxydweinsäure, Methyloxydtraubensäure 555. Citronsaures Methyloxyd 555. Ameisensaures, essigsaures Methyloxyd 555. Buttersaures, baldriansaures, capronsaures, caprylsaures, margarinsaures, oleinsaures Methyloxyd 556. Benzoësaures Methyloxyd 556. Spiroylsaures Methyloxyd 557.
Gaultheriaöl 557.
Anissaures, korksaures Methyloxyd 558. Methyloxydcamphersäure 558. Schleimsaures Methyloxyd 559. Methyloxyd-Kali 559.

Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl 559. Jodmethyl, Schwefelmethyl 560. Methylmercaptan 561. Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl 561. Cyanmethyl, Schwefelcyanmethyl 561.

Methylradicale 561.
Methylamin 562. Dimethylamin, Trimethylamin 563. Tetramethylammonium 564. Phosbimethyl, Phostrimethyl 564. Arsenbimethyl (Kakodyl) 564. Stibmethyl 567. Stannmethyl, Quecksilbermethyl, Zinkmethyl 568.

Formal, Methylal 570. Xylit 570. Mesit, Methol 571.

Aethylalkohol (Weingeist) 572.

Aethyl 576. Aethyloxyd (Aether) 576.
Aethertheorien 577.

Aethyloxydsalze 581.
Schwefelsaures Aethyloxyd 581. Aetherschwefelsäure 581. Elaylschwefelsäure, Isäthionsäure 582. Aethionsäure, Althionsäure, Methionsäure, Weinöl 583. Thiomelansäure 584. Schwefligsaures, salpetersaures Aethyloxyd 584. Salpetrigsaures Aethyloxyd 585. Phosphorsaures Aethyloxyd, Aetherphosphorsäure, ätherphosphorige Säure 586. Aetherschwefelphosphorsäure 586. Ueberchlorsaures, borsaures, kieselsaures Aethyloxyd 587. Kohlensaures Aethyloxyd 588. Oxychlorkohlensaures Aethyloxyd 588. Aethersulfokohlensäure 589. Cyansaures, cyanursaures Aethyloxyd 590.
Aethylharnstoff, Diäthylharnstoff, Methyläthylharnstoff 590.
Oxalsaures, oxaminsaures Aethyloxyd 591. Aconitsaures, fumarsaures, bernsteinsaures Aethyloxyd 592. Weinsaures Aethyloxyd, Aetherweinsäure, Aethertraubensäure 593. Pyroweinsaures Aethyloxyd 593. Citronsaures, itaconsaures, mesaconsaures Aethyloxyd 593. Milchsaures Aethyloxyd 593. Aethermeconsäure, Meconäthermeconsäure, Diäthermeconsäure, Aetherkomensäure 594. Ameisensaures, essigsaures Aethyloxyd 594. Chloressigsaures Aethyloxyd 594. Propionsaures, buttersaures Aethyloxyd 595. Baldriansaures, capronsaures, oenanthylsaures, caprylsaures, pelargonsaures, caprinsaures Aethyloxyd 596. Laurostearinsaures Aethyloxyd 596. Aethermyristicinsäure 596. Palmitinsaures Aethyloxyd 596. Margarinsaures, stearinsaures Aethyloxyd 597. Korksaures, adipinsaures Aethyloxyd 597. Cerotinsaures, oleinsaures, elaidinsaures, fettsaures, acrylsaures Aethyloxyd 597. Benzoësaures, nitrobenzoësaures, chlorniceïnsaures, nitrochlorniceïnsaures Aethyloxyd 598. Spiroylsaures, chlorspiroylsaures, nitrospiroylsaures, toluylsaures, nitrotoluylsaures Aethyloxyd 598. Anissaures, nitranissaures, chloranissaures, bromanissaures Aethyloxyd 599. Zimmtsaures, nitrozimmtsaures, cuminsaures Aethyloxyd 599. Schleimsaures Aethyloxyd 599. Aethercamphersäure, camphersaures Aethyloxyd 599. Aethyloxyd-Kali, Aethyloxyd-Natron 600.

Fluoräthyl, Chloräthyl 600.
Aether anaestheticus; Spiritus mur. aeth. 601.

Bromäthyl, Jodäthyl, Schwefeläthyl 602. Mercaptan 603. Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl 603. Cyanäthyl 603. Schwefelcyanäthyl, Selenäthyl, Telluräthyl 604. Aethylradicale 605.
Aethylwasserstoff 605. Aethylamin 605. Diäthylamin, Triäthylamin 606. Teträthylammonium, Methylotriäthylammonium 607. Arsenbiäthyl,

Arsentriäthyl 608. Stibtriäthyl 609. Zinnäthyle 610. Bleiäthyle, Bismäthyl 612. Zinkäthyl 613.

Acetal, Chloral, Bromal 614. Alkoholate 615.

Propylalkohol 615.

Propylätherschwefelsäure, Propylamin 616.

Butylalkohol 616.

Butylätherschwefelsäure, Butylamin 616.

Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) 617.

Amyl, Amyloxyd (Amyläther) 618. Amyloxydsalze 618.

Amylätherschwefelsäure 618. Salpetrigsaures, salpetersaures, borsaures, kieselsaures, kohlensaures Amyloxyd 619. Amylsulfokohlensäure 620. Cyansaures Amyloxyd 621.

Amylharnstoff, Aethylamylharnstoff 621.

Oxalsaures Amyloxyd 621. Amylätherweinsäure 621. Essigsaures, buttersaures, baldriansaures Amyloxyd 621. Palmitinsaures, stearinsaures Amyloxyd 622. Benzoësaures Amyloxyd 622. Amyloxyd-Kali, Amyloxyd-Natron 622.

Chloramyl, Bromamyl, Jodamyl 622. Schwefelamyl, Amylmercaptan, Cyanamyl 623. Schwefelcyanamyl 624. Amylradicale 624.

Amylwasserstoff, Amylamin 624. Diamylamin, Triamylamin, Tetramylammonium, Amylotriäthylammonium 625. Zinkamyl 626.

Amylen, Paramylen, Metamylen 626.

Caprylalkohol 627.

Caprylätherschwefelsäure 627.

Cetylalkohol (Aethal) 627.

Cetyloxyd, Cetyloxydschwefelsäure 628. Cetyloxydsulfokohlensäure 629. Palmitinsaures Cetyloxyd 629. Chlorcetyl, Bromcetyl, Jodcetyl, Schwefelcetyl 629. Cetylmercaptan 629. Cetyloxyd-Natron 630.

Stethylalkohol 630.

Cerossylalkohol 630.

Cerotylalkohol 630.

Schwefelsaures Cerotyloxyd 631.

Melissylalkohol 631.

Verbindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Säuren.

Harnsäure 633.

Harn 633. Alloxantin 636.

Oxalursäure, Uramil, Murexid, Murexan 637. Uramilsäure, Alitursäure, Dilitursäure 638.

Alloxan 638.

Dialursäure, Thionursäure, Mykomelinsäure 639. Alloxansäure, Leucotursäure, Difluan, Mesoxalsäure 640.

Parabansäure 640.

Hydurilsäure 641.

Uroxansäure 641. Allantoïn 641.

Allantursäure, Hidantoinsäure, Lantanursäure 642.

Hippursäure 644.

Glycocoll 646.

Glycolsäure 647.

Nitrohippursäure 648. Benzoglycolsäure, Hipparaffin 649.

Kyanurensäure 651. Hidrotinsäure 652. Glycocholsäure 652.

Galle 652. Ansichten über die Galle 654.

Cholalsäure 657.

Choloidinsäure, Choloidansäure, Fellansäure 659. Cholinsäure Dyslysin 660.

Cholonsäure, Cholansäure 661.
Taurocholsäure 662.
Taurin 663.
Hyocholinsäure 665.
Hyocholalsäure, Hyodyslysin 667.
Hyocholeinsäure 667. Inosinsäure 668.

Indifferente Verbindungen.

Reihe der Universalbestandtheile der organischen Natur, Proteïnkörper 670.
Leucin 677. Tyrosin 679. Xanthoproteïnsäure 683. Proteïnchlorid 684. Peptone 687.
Albumin 689.
Acidalbumin, Serumcaseïn 692. Albuminose, Eiweisspepton, Paralbumin, Metalbumin 693. Biogen, Vitellin, Paravitellin, Globulin, Krystallin 694. Schleimstoff, Ptyalin, Spermatin, Pyin, Pepsin Pflanzenalbumin 695. Diastase, Pektase, Emulsin, Myrosin 696. Trioxyproteïn 697.
Caseïn 698.
Milch 698. Butter, Molken, Colostrum 699.
Legumin 701. Avenin, Kleber, Pollenin 702.
Fibrin 703.
Fleischfibrin (Syntonin) 706.
Muskeln 706.
Reihe der Gewebsbestandtheile der Thiere 707.
Horngewebe 709.
Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Schildplatt, Fischbein 711. Haare, thierische Wolle, Borsten, Federn 712.
Fibroïn 712.
Neossin 713.
Chitin 714. Elastisches Gewebe 715. Chondringebendes Gewebe 716.
Chondrogen, Chondrin 717. Faserknorpel, Sehnenscheiden 719.
Leimgebendes Gewebe 720.
Collagen 720. Thieröl, Knochenöl 721. Leim 722.
Reihe der stickstoffhaltigen Farbstoffe 723.
Indigblau 725.
Indigo 725. Indigproben, Indigroth 726. Indigbraun, Indiggrün, Indigleim, Küpen 727. Indigweiss 729. Isatin 730. Pikrinsäure 733. Oxypikrinsäure 736. Chlorisatin 737. Bromisatin 738. Indigblauschwefelsäuren 738. Indigkarmin 740. Chrysanilsäure 741. Anthranilsäure 742.
Chlorophyll 743.
Xanthophyll, Erythrophyll 746.
Hämatin (Blutfarbstoff) 746.
Blut 746. Hämatoglobulin 747. Hämatochlorin, Hämatoïdin, Hämatomelanin, Hämaphäin, Hämatokrystallin 748. Chylus, Lymphe 750.
Gallenfarbstoff 752.
Gallengrün, Gallengelb 753.
Harnfarbstoff 753.
Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe 754.
Amygdalin 755.
Amygdalinsäure 757.
Cystin 757. Hypoxanthin 758. Xanthin, Xantho-Cystin 760.
Kreatin 761.
Fleischflüssigkeit 761. Osmazom, Fleischextract 761. Kreatinin 763. Sarkosin 764.

Basen. Alkaloide.

Zusammengesetzte Harnstoffe, Amidbasen 767. Imidbasen, Nitrilbasen 768. Ammoniumbasen 771. Metallbasen, Metallradicale 775. Constitution der Basen 777.

Organische Thierbasen 781.
Harnstoff 781.
Mellanurensäure, Biuret 784. Benzoylureïd 785.
Guanin 787.
Guano 787. Ueberharnsäure 789.
Organische Pflanzenbasen 789.
1) *Sauerstoffhaltige Pflanzenbasen* 790.
Emetin, Pereirin, Jamaicin, Surinamin, Violin, Chioccin, Carapin, Apirin, Buxin, Eupatorin, Fagin, Hederin, Oxyacanthin, Castin, Loliin, Convolvulin, Cynapin, Agrostemmin, Euphorbiin, Cedrin, Althäin, Lobeliin, Arnicin 791.
Opiumbasen, Opium 791.
Morphin 792.
Sulfomorphid, Morphetin, Aethylmorphin 794.
Codeïn 796.
Chlorcodeïn, Bromcodeïn 797. Nitrocodeïn 798. Aethylcodeïn 799.
Thebaïn 800. Papaverin 801. Narcotin 802. Aethylnarcotin 803.
Humopinsäure 804. Teropiammon, Cotarnin 805. Opianyl 806. Opiansäure 807. Hemipinsäure 808. Sulfonarcotid, Narcoteïn 809.
Narceïn 810. Pseudomorphin 812. Opianin 812. Porphyroxin 813.
Basen anderer Papaveraceen und der Fumariaceen 814.
Chelerythrin 814. Chelidonin 816. Corydalin 817. Fumarin, Glaucin, Glaucopikrin, Eschscholtzin 818.
Basen der Chinarinden, Chinarinden 818.
Chinin 820.
Amorphes Chinin (Chinoïdin), Betachinin 822. Gammachinin, Chinicin 823. Chinolin 823. Dalleiochin, Rusiochin 824.
Cinchonin 826.
Amorphes Cinchonin, Cinchonicin, Cinchonidin 827. Cinchonetin 828. Unwirksame Weinsäure 829.
Chinidin 830. Aricin 831. Paricin 832. Pitoyin, Carthagin, Blanquinin, Pseudochinin 832.
Basen der Strychnosarten 832.
Strychnin 833.
Chlorstrychnin 834. Jodstrychnin, Strychninsäure 835.
Brucin 836.
Brombrucin, Jodbrucin, Kakothelin 838.
Igasurin, Curarin 839.
Basen der Melanthaceen 839.
Veratrin 839. Jervin 840. Sabadillin 841. Colchicin 842.
Basen der Solaneen 842.
Solanin 842. Dulcamarin 843. Atropin 844.
Tropin 845.
Daturin 846. Strammonin, Capsicin 846.
Basen der Ranunculaceen 846.
Aconitin 846. Delphinin 847. Staphisaïn 848. Helleborin 848.
Basen aus verschiedenen andern Pflanzenfamilien 848.
Piperin 848.
Piperidin, Aethylpiperidin, Methylpiperidin 849. Amylpiperidin, Benzopiperid 850.
Berberin 850. Menispermin 852.
Paramenispermin 853.
Pelosin 853.
Pelluteïn 854.
Bebeerin 854.
Sipeerin 855.

Harmalin 855.
Porphyrharmin, Leukoharmin, Nitroharmalidin 856.
Harmin 858. Caffeïn (Theïn) 858.
Amalinsäure, Chlorcaffeïn 860. Cholestrophan 861.
Theobromin 862.
2) *Sauerstofffreie Pflanzenbasen* 862.
Cicutin, Chaerophyllin, Hyoscyamin 863. Coniin 863. Methylconiin 863.
Aethylconiin 865.
Sparteïn 866. Nicotin 867.
Aethylnicotin 868.
Künstlich erzeugte Basen 869.
Fabin, Benzidin, Pyrrolbasen, Petinin 870. Pyridin, Picolin 871. Lutidin 872. Anilin (Phenylamin) 873.
Anilide, Sulfanilidsäure, Anile, Anilimide 875. Anilidsäuren 876. Chloraniline 876. Bromaniline 877. Jodanilin 878. Cyananilin 879. Melanilin 880.
Chlormelanilin 880. Brommelanilin, Cyanmelanilin, Anilocyansäure, Nitranilin 881. Aethylnitranilin 882. Semanilin 882.
Schwefligsaures, schwefelsaures, salpetrigsaures, salpetersaures Anilin 883. Phosphorsaures Anilin 884. Carbamid-Carbanilid 884. Carbanilamid (Anilinharnstoff) 885. Carbanilsäure, carbanilsaures Aethyloxyd 885. Aethylanilinharnstoff 885. Oxalsaures Anilin 885.
Formanilid, Oxanilid 886. Oxanilidsaures Anilin 886. Oxanilidsäure 886.
Bernsteinsaures Anilin, Succinanilid, Succinanil 887. Citronsaures Anilin 887.
Citromonanilsäure, Citronanilid, Citrobianil, Citrobianilsäure 888.
Itaconanilid, Itaconanilsäure 888. Citraconanil 889.
Citraconanilsäure, Dinitranilin, Citracondinitranil, Azophenylamin 889.
Acetanilid, Butyranilid, Valeranilid, Caprylanilid, Suberanilid, Suberanilsäure 890. Benzanilid, Benzoylanilid, Anisanilid, Cinnanilid 891. Camphoranil, Camphoranilsäure 891. Phtalanil, Phtalanilsäure 891. Oxaluranilid 891. Anilinchlorwasserstoff, Anilinbromwasserstoff, Anilinjodwasserstoff, Anilinchlorquecksilber 892. Fluosilicanilid, Sulfocarbanilid 892. Methylanilin, Aethylanilin 893.
Cyanäthylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin 894.
Amylanilin 894.
Diamylanilin, Aethylamylanilin, Methylamylanilin 894.
Cetylanilin 895.
Dicetylanilin 895.

Natürliche Sulfide.

Sinapin 897.
Sinapinsäure 898. Sinkalin 898. Wahres Sinapin 899.
Myronsäure 900.
Senföl (Schwefelcyanallyl) 901.
Nitrosinapyl 902. Sinapolin, Thiosinamin 902. Sinamin, Senfölnaphtalidin, Senfölanilin, Thiosinäthylamin 903. Sinäthylamin 904.
Knoblauchöl 904.
Schwefelallyl 905. Allyloxyd, Chlorallyl 906.
Asafoetidaöl 906.

Analytischer Anhang 909.

EINLEITUNG.

Das ausgedehnte Gebiet der Chemie wird stets und allgemein in zwei grosse Theile getheilt, nämlich in die **unorganische Chemie** und in die **organische Chemie.** Diese Eintheilung ist eine bewährte und sehr practische, nur darf man sich zwischen unorganisch und organisch keine so grosse Kluft denken, wie es häufig geschieht; denn so leicht sich einestheils Unterschiede hervorheben lassen, so unmöglich ist anderntheils eine ganz bestimmte Sonderung und Trennung des vorliegenden Materials. Ueberall bilden die Naturkörper eng verschlungene und allseitig verbundene, untereinander verknüpfte Gruppen, welche wieder Glieder eines grossen Ganzen sind. Dieses schönste vollendetste Gebäude in unserem Geiste vor uns erblicken zu können, ist uns zur Zeit noch nicht vergönnt, weil unsere Kenntnisse noch viel zu mangelhaft sind; wir kennen nur einen kleinen Theil desselben.

Die unorganische Chemie beschäftigt sich mit sogenannten unorganischen, die organische Chemie mit organischen Verbindungen, und es drängt sich uns daher zunächst die Frage auf:

Welcher Unterschied besteht zwischen unorganischen und organischen Verbindungen?

Diese wichtige und interessante Frage verdient wohl eine kurze Prüfung. Werfen wir zunächst einen Blick auf die unorganische Chemie, so sehen wir in derselben 63 Elemente auftreten, welche sich gegenseitig in verschiedenen, doch stets sehr einfachen Verhältnissen untereinander vereinigen, so dass in einer solchen Verbindung immer nur wenige Aequivalente der einzelnen Bestandtheile enthalten sind. Diese vielen, sich untereinander oft in mehreren Verhältnissen vereinigenden Elemente geben daher der unorganischen Chemie ihre Mannigfaltigkeit und Vielseitigkeit. — Die Elemente der unorganischen Verbindungen lassen sich häufig direct zusammen vereinigen, und die Constitution der hierbei entstehenden Substanzen ist leicht zu ermitteln und zu durchschauen.

In der organischen Chemie suchen wir umsonst die 63 Elemente; wir sehen mit Erstaunen, dass die zahllose Menge der organischen Substanzen nur aus wenigen und aus denselben Elementen besteht; wir können es kaum glauben, dass sich an der Bildung der organischen Verbindungen mit wenigen Ausnahmen nur vier Elemente betheiligen, nämlich der Kohlenstoff, der Wasserstoff, der Stickstoff und der Sauerstoff, und dass von diesen der Kohlenstoff in allen organischen Verbindungen (doch stets zu mehreren Aequivalenten) enthalten ist. Der Kohlenstoff ist das Fundamentalelement der organischen Chemie und derselbe bildet theils mit Wasserstoff, theils mit Sauerstoff, theils mit Wasserstoff und Sauerstoff, theils mit Stickstoff, theils mit Wasserstoff und Stickstoff, theils mit Stickstoff und Sauerstoff, theils mit Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff die verschiedenen organischen Verbindungen. Nur in seltenen Fällen finden sich in natürlichen organischen Substanzen noch andere Elemente und zwar dann nur Phosphor oder Schwefel. Die meisten übrigen können allerdings auf künstlichem Wege mit vielen organischen Körpern vereinigt werden. — Die vier Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, deren Molecüle sich in zahllosen verschiedenen Verhältnissen aneinander legen und die sich zu vielfachen Aequivalenten miteinander vereinigen, geben der organischen Chemie ihre Mannigfaltigkeit und ausserordentliche Vielseitigkeit. Diese vier Elemente lassen sich allerdings nicht direct zu organischen Körpern verbinden, wie wir dies in der unorganischen Chemie zu finden gewohnt sind, sondern ihre Vereinigung geschieht unter Einflüssen, deren Wesen uns noch sehr fremd und unerklärlich ist. Die organischen Verbindungen bilden sich unter Mitwirkung der Lebensthätigkeit lebender Organismen. Wir sind zwar im Stande, einige organische Verbindungen in unseren chemischen Laboratorien aus rein unorganischen Substanzen darzustellen, doch sind diese Fälle nur sehr vereinzelt. Dagegen bereichern und vermehren wir dadurch das Gebiet der organischen Chemie, man möchte sagen, bis in's Unendliche, dass wir die in den Organismen gebildeten Verbindungen rein abscheiden und dann mit den verschiedensten Agentien in Berührung bringen, wodurch sich oft ganze Reihen

von neuen Körpern, von sogenannten **Zersetzungsproducten** bilden, welche wieder unter verschiedenen Einflüssen zersetzt und wieder in andere neue **secundäre Producte** übergeführt werden können. Ausserdem lassen sich die meisten organischen Verbindungen auch mit unorganischen vereinigen, zu Substanzen, welche ebenfalls der Betrachtung der organischen Chemie angehören.

Die unorganische Chemie findet ihre Elemente in dem todten Theile unserer Erde, also hauptsächlich im Mineralreiche; die organische Chemie erhält dagegen ihr reiches Material von den die Oberfläche unserer Erde belebenden Organismen und ihren Ueberresten, also vom Pflanzenreiche und vom Thierreiche.

Viele Chemiker erschöpfen sich mit der Aufzählung von Unterschieden, welche sich zwischen unorganischen und organischen Verbindungen auffinden lassen: eine höchst überflüssige Mühe, indem ein gänzlich durchgreifender Unterschied doch nicht existirt. Deshalb sind auch die Ansichten über die Stellung mancher Verbindungen getheilt, indem sich nicht bestimmt erkennen lässt, ob dieselben der unorganischen oder organischen Chemie angehören. Gerade diese Verbindungen sind aber sehr wichtig, indem sie die unentbehrlichen Mittelglieder abgeben, welche an den verschiedensten Stellen und in der verschiedensten Weise die beiden Gebiete miteinander verbinden. Die früheren Chemiker bemühten sich ganz besonders, den Unterschied zwischen unorganischer und organischer Chemie recht schroff darzustellen, während die neueren Chemiker gerade das Gegentheil anstreben und sich bemühen, die in der unorganischen Chemie aufgefundenen Gesetzmässigkeiten auch bei den organischen Verbindungen anzuwenden, auf die organische Chemie überzutragen und auf diese Weise beide Gebiete in ein möglichst ähnliches Gewand einzukleiden. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, dass nicht manche neue oder abweichende Gesetzmässigkeit in der organischen Chemie aufgefunden wird, wodurch die Erscheinungen, die wir in der unorganischen Chemie zu beobachten gewohnt sind, sich bedeutend modificiren. Immerhin wird aber das Studium der organischen Verbindungen vereinfacht und erleichtert, wenn man sie in möglichst nahe Beziehung mit den unorganischen Verbindungen zu setzen sucht.

Wir haben oben erwähnt, dass die Constitution der unor-

ganischen Verbindungen einfach und leicht zu durchschauen sei. In der organischen Chemie lässt sich dieses nicht sagen, und eine der wichtigsten Fragen derselben ist die: „wie hat man sich die einzelnen Bestandtheile der organischen Verbindungen miteinander vereinigt zu denken," oder:

Welches ist die Constitution der organischen Verbindungen?

Diese Frage zu beantworten, ist stets die Lieblingsaufgabe der berühmtesten Chemiker gewesen und ist es auch jetzt noch. Es gewährt ein ausserordentliches Interesse, die geistvollen Ansichten zu verfolgen, welche durch den Wunsch und das Bestreben, diese Frage genügend zu lösen, hervorgerufen worden sind. Die Studien über die Constitution der organischen Verbindungen wirken electrisch auf den Chemiker ein und erheben ihn zur Bewunderung der consequenten, grossartigen und merkwürdigen Schöpfungen der Natur, die selbst bis in's Kleinste, bis zur Gruppirung der einzelnen Molecüle unerschöpflich ist.

Der Zweck dieses Buches gestattet uns nur, einen kurzen Blick auf die wichtigsten und von dem meisten Erfolge gekrönten Theorien und Ansichten zu werfen. Bevor dieses geschehen kann, werden jedoch einige vorläufige Bemerkungen von Nutzen sein.

Schon in dem „Führer in die unorganische Chemie" gedachten wir S. 69 der chemischen Formeln und hoben besonders hervor, dass die eigentlichen chemischen Formeln nicht bloss die elementare Zusammensetzung einer chemischen Verbindung, sondern auch zugleich ihre Constitution mit bezeichnen müssen und dass man in dieser Beziehung empirische und rationelle Formeln unterscheide. Diese Unterschiede sind besonders in der organischen Chemie von grosser Wichtigkeit, indem die empirische Formel uns stets nur die Elementarzusammensetzung einer Substanz angiebt, d. h. ausdrückt, aus wie viel Aequivalenten der einzelnen sogenannten entfernteren Bestandtheile oder der Elemente eine Verbindung besteht. Die rationelle Formel macht uns dagegen mit der Constitution einer Verbindung bekannt, sie bezeichnet die näheren Bestandtheile derselben. Das Essigsäure-

hydrat ist z. B. = C^4 H^4 O^4 und es sind die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die entfernteren Bestandtheile desselben. Die rationelle Formel dafür ist = HO, C^4 H^3 O^3 und es sind hiernach Wasser und wasserfreie Essigsäure die näheren Bestandtheile, wie sie die rationelle Formel erkennen lässt. Bei vielen organischen Verbindungen sind bis jetzt nur die empirischen Formeln bekannt, indem die Constitution einer organischen Verbindung mit Gewissheit zu ergründen oft beinahe unmöglich ist; die wichtigsten Anhaltepunkte hierzu geben besonders die verschiedenen Zersetzungsproducte.

Es sind ferner in dem „Führer in die unorganische Chemie" die Begriffe: Isomerie, Metamerie und Polymerie auf S. 71 und 72 erläutert worden und deshalb besonders wichtig für die organische Chemie, da wir es in derselben mit ganzen Reihen von metameren und polymeren Verbindungen zu thun haben. Endlich heben wir hier noch hervor, dass die auf S. 69 in dem „Führer in die unorganische Chemie" stehende Bemerkung, dass man bei der Bildung der Formeln von dem Grundsatze ausgehe, stets das Zeichen des basischen Elementes oder der basischen Verbindung vor das Zeichen der sauren zu schreiben, in der organischen Chemie nur auf die rationellen Formeln zu beziehen ist, wo das Zeichen des basischen nähern Bestandtheils auch vor das Zeichen des sauren gesetzt wird. Sobald man aber die empirische Formel oder überhaupt die Elementarbestandtheile einer Verbindung schreibt, so wird stets das Zeichen des Kohlenstoffs zuerst gesetzt, indem man hierbei von der Ansicht ausgeht, dass der Kohlenstoff als Grundelement der organischen Verbindungen auch den Vorrang verdient. So ist z. B. die Formel für das Essigsäurehydrat = C^4 H^4 O^4, die Formel für den Harnstoff = C^2 H^4 N^2 O^2 u. s. w. Nicht alle Chemiker huldigen jedoch diesen allgemeinen Gebräuchen.

Nach diesen zum Verständniss nothwendigen vorläufigen Bemerkungen folgen nun die bedeutendsten Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen.

Berzelius's Ansichten.

Berzelius ist der Schöpfer der jetzt noch in beinahe allgemeinem Ansehen stehenden

Radicaltheorie.

Das Hauptverdienst der Radicaltheorie beruht darauf, die organische Chemie in nächsten Zusammenhang mit der unorganischen gebracht zu haben, wodurch die organische Chemie besser verstanden werden konnte. — Nach *Berzelius* sind alle organischen Substanzen, gleich den unorganischen, binäre Verbindungen, nur mit dem Unterschiede, dass die näheren Bestandtheile der unorganischen binären Körper **Elemente**, die der organischen dagegen zusammengesetzte, den Elementen sich analog verhaltende Verbindungen, sogenannte **Radicale** sind. Diese Radicale spielen in der organischen Chemie dieselbe Rolle, welche die Elemente in der unorganischen Chemie spielen, und deshalb hat man häufig auch die organische Chemie „die Lehre der zusammengesetzten Radicale“ genannt. Die Radicale können also gleich den Elementen, als Ganzes, Verbindungen eingehen, sich aus diesen Verbindungen wieder ausscheiden und mit andern Körpern, zu denen sie grössere Verwandtschaft haben, vereinigen. Man kann zwischen den verschiedenen Radicalen selbst ähnliche Unterschiede beobachten wie bei den Elementen, indem es einige Radicale giebt, wie das Cyan und das Mellan, die sich wie Combustoren verhalten, während die übrigen Radicale die Combustibilien der organischen Chemie sind. — Die Radicaltheorie gestattet die herrlichsten Analogien zwischen unorganischen und organischen Verbindungen:

Chlor - - - -	Cl	Cyan - - - -	$Cy = C^2N$
Chlorwasserstoff	$= HCl$	Cyanwasserstoff	$= HCy$
Chlorkalium -	$= KCl$	Cyankalium -	$= KCy$
Chlorbaryum -	$= BaCl$	Cyanbaryum -	$= BaCy$
	etc.		etc.

oder:

Arsen - - -	As	Formyl - -	$Fo = (C^2H)$
Arsenige Säure	$= AsO^3$	Formylsäure	$= FoO^3$
Arsenchlorid	$= AsCl^3$	Formylchlorid	$= FoCl^3$
Arsenjodid -	$= AsJ^3$	Formyljodid	$= FoJ^3$
Arsensulfid -	$= AsS^3$	Formylsulfid	$= FoS^3$
	etc.		etc.

Wird das Chlorarsen mit wässerigem Kali behandelt, so bildet sich Chlorkalium und arsenigsaures Kali; denn $AsCl^3$

$+ 4 KO = KO, AsO^3 + 3 KCl$. Wird Formylchlorid (Chloroform) mit Kali behandelt, so bildet sich formylsaures (ameisensaures) Kali und Chlorkalium; denn $FoCl^3 + 4KO = KO, FoO^3 + 3KCl$.

Diese organischen zusammengesetzten Radicale können nun aus sehr verschiedenen Bestandtheilen bestehen, entweder enthalten sie nur mehrere Aequivalente Kohlenstoff (singuläre Radicale) oder sie bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff und Stickstoff (binäre Radicale) oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (ternäre Radicale). Viele Chemiker glauben auch Sauerstoff in manchen Radicalen annehmen zu müssen, wie z. B. *Liebig*; eine Annahme, die von *Berzelius* und später von *Löwig* bekämpft worden ist und die sich bei Zugrundelegung der *Kühn*'schen Ansichten über die gegenseitige Stellung der Elemente durchaus nicht vertheidigen lässt, indem der Sauerstoff als stärkster Combustor nie die Rolle des verbrennlichen Körpers in einem Radicale spielen kann (siehe unten: Substitution). Dagegen können auf künstliche Weise verbrennliche Körper, wie Antimon, Arsen, Zinn u. s. w. in den Atomcomplex eintreten und in Verbindung mit Kohlenstoff und Wasserstoff die Rolle von Radicalen übernehmen. Auch Chlor, Brom, Jod und Schwefel können unter den Verhältnissen, dass sie mit einem stärkeren Combustor z. B. mit Sauerstoff vereinigt sind, als Bestandtheile von Radicalen erscheinen.

Nach *Berzelius's* ursprünglicher Annahme sind nun aber die organischen Radicale, gleich den Elementen, unveränderliche Ganze oder es hört mit irgend einer Veränderung auch das ganze Radical auf. Diese Ansicht, so einfach dieselbe ist, lässt sich nun allerdings mit dem jetzigen Standpunkte der organischen Chemie nicht mehr in vollständigen Einklang bringen, indem man dann hauptsächlich nicht im Stande ist, viele Zersetzungserscheinungen, die man Substitutionen nennt, zugleich zu erklären; da aber die Erscheinungen der Substitution in der organischen Chemie von so grosser Bedeutung sind, so ist eine Theorie, welche denselben nicht eine einfache Erklärung gestattet, ja in manchen Beziehungen in vollständigem Widerspruche mit ihnen steht, zu verwerfen oder wenigstens so weit zu modificiren, dass sie alle Erscheinungen zu umfassen und zu erklären vermag, ohne dadurch zu Widersprüchen Veranlassung zu geben. —

Die Radicaltheorie, wie sie von *Berzelius* aufgestellt wurde, hat der Wissenschaft ausgezeichnete Vortheile gebracht, sie hat die organische Chemie interessant und ergründbar gemacht; doch nun ist die Zeit gekommen, wo sie den fortgeschrittenen Anforderungen und Kenntnissen nicht mehr genügt und deshalb von andern Theorien immer mehr und mehr verdrängt wird.

Besondern Einfluss haben auf die Modificirung der *Berzelius*'schen Radicaltheorie

die Substitutionserscheinungen

ausgeübt, wie schon oben erwähnt wurde. Diese beruhen auf folgenden Verhältnissen: Schon in der unorganischen Chemie haben wir häufige Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass sich verschiedene gleichartige Körper gegenseitig ohne Aenderung der Form und der Haupteigenschaften einer Verbindung vertreten können, ein Verhältniss, welches zu den Lehren der Isomorphie Veranlassung gegeben hat. Wir haben ferner häufige Beispiele gefunden, wo ein oder mehrere Aequivalente eines Bestandtheiles einer Verbindung durch ein anderes chemisch analoges Element verdrängt oder vertreten werden können, so ist S. 244 in dem „Führer in die unorganische Chemie" das Phosphoroxychlorid $= P\,Cl^3,\,O^2$ erwähnt, worin anstatt 5 Aeq. Chlor nur 3 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, so dass sich also 2 Aeq. Sauerstoff an die Stelle von 2 Aeq. Chlor hineingedrängt haben. Auf S. 245 ist das Phosphorsulfochlorid $= P\,Cl^3,\,S^2$ erwähnt, wo 2 Aeq. Schwefel 2 Aeq. Chlor verdrängt und deren Stelle eingenommen haben. — Das auf S. 372 des „Führers in die unorganische Chemie" erwähnte Rothspiessglanzerz $= Sb\,O^3 + 2\,Sb\,S^3$ kann auch als eine Verbindung $= Sb\,S^2\,O$ betrachtet werden, also als dreifach Schwefelantimon, worin 1 Aeq. Schwefel durch 1 Aeq. Sauerstoff verdrängt und ersetzt worden ist u. s. w.

Sind nun solche Erscheinungen, wo sich einzelne Elemente in ihren Verbindungen vertreten können, schon in der unorganischen Chemie sehr häufig und interessant, so verdienen sie in der organischen Chemie noch viel mehr eine vollständige Beachtung, da sie hier in einem weit ausgedehnteren Maasse gefunden werden. — In der unorganischen Chemie sind es hauptsächlich die Combustoren, die sich in den

Verbrennungsproducten vertreten oder substituiren, während die Elemente unverändert in der Verbindung bleiben. In der organischen Chemie können sich aber nicht nur die mit den Radicalen vereinigten Combustoren gegenseitig substituiren, ja die hierher gehörenden Fälle sind verhältnissmässig gering und bedeutungslos, sondern auch einzelne in den Radicalen selbst enthaltene Elemente können aus dem Radicale verdrängt und durch andere Elemente, ja selbst durch Verbindungen ersetzt werden, ohne dass deshalb das Radical seine ursprünglichen Charaktere und Verwandtschaften einbüsst. Durch eine solche Substitution der Bestandtheile des Radicales wird das ursprüngliche, das primäre Radical nicht aufgehoben, **nicht zerstört**, sondern nur **modificirt** und ein demselben analoges secundäres Radical erzeugt.

Geht man von der Ansicht aus, dass die primären Radicale stets nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, oder aus Kohlenstoff und Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff bestehen, so finden wir, dass der Kohlenstoff aus dem primären Radicale durch keinen andern Körper substituirt werden kann, wohl aber der Wasserstoff und der Stickstoff, und zwar ist namentlich der Wasserstoff in dieser Beziehung ganz besonders ausgezeichnet. Während wir daher den Kohlenstoff als das Fundamental, als das Kernelement der organischen Verbindungen mit Recht betrachten, so ist der Wasserstoff das bewegliche Element derselben zu nennen, indem derselbe am leichtesten aus der organischen Verbindung austritt, überhaupt zu Umsetzungen und Zersetzungen besonders Veranlassung giebt. — Bei diesen Substitutionen kann nun der Wasserstoff theils durch andere ebenfalls verbrennliche, also mit dem Wasserstoff chemisch ähnliche Elemente oder Radicale (organische Basen) ersetzt werden; theils findet aber und zwar in äusserst vielen Fällen das merkwürdige Verhältniss statt, dass der Wasserstoff durch Elemente oder durch Verbindungen, welche einen chemisch gerade entgegengesetzten Charakter zeigen, substituirt wird, ohne dass der chemische Charakter des neu entstandenen Substitutionsproductes dadurch wesentlich verändert worden ist, ja selbst die physikalischen Eigenschaften bleiben oft dieselben, und man ist deshalb

beinahe gezwungen zu der Annahme, dass viele Elemente oder Verbindungen, wenn sie in einen gewissen Atomcomplex als substituirende Elemente eintreten, dabei ihre ursprünglichen chemischen Eigenschaften und ihre auffallendsten und eigenthümlichsten Charaktere vollständig verlieren, so dass z. B. in einem Producte, worin Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, das Chlor seine Fähigkeit, Combustor zu sein, gänzlich verloren hat und in solchen Verbindungen auch durch salpetersaures Silberoxyd nicht zu entdecken ist. In den Substanzen, wo der Wasserstoff durch Arsen vertreten ist, hat das Arsen selbst seine giftigen Wirkungen gänzlich eingebüsst. — Ist diese Annahme richtig, so kann man dann allerdings nicht mehr behaupten, dass das Bestehen sauerstoffhaltiger Radicale unmöglich sei, nur sind dann die sauerstoffhaltigen Radicale nie als primäre, sondern stets nur als secundäre zu betrachten, indem der Sauerstoff in denselben nur als substituirender Körper enthalten sein kann. — Bei den Substitutionen geht also der chemische Charakter des substituirenden Elementes unter, und die gegenseitige Stellung, welche die Molecüle der einzelnen Elementarbestandtheile eines Radicales zu einander zeigen, scheint hierbei von besonderer Bedeutung zu sein.

Beispiele von Substitutionen sind sehr häufig; so werden z. B. der Benzoësäure durch Chlorgas je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Aequivalente von Wasserstoff entzogen, indem Chlorwasserstoff hierbei entsteht und für je 1 Aeq. Wasserstoff, was durch das Chlorgas ausgeschieden wird, tritt dann 1 Aeq. Chlor in die Verbindung als substituirendes Element ein, so dass man hierbei folgende Reihe erhält:

reines Benzoësäurehydrat $= HO, (C^{14}H^5)\,O^3$

Bichlorbenzoësäure - - $= HO, \left(C^{14}\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right)O^3$

Trichlorbenzoësäure - - $= HO, \left(C^{14}\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right)O^3$

Tetrachlorbenzoësäure - $= HO, \left(C^{14}\begin{matrix}H\\Cl^4\end{matrix}\right)O^3$

Diese sämmtlichen Substitutionsproducte besitzen dieselben Eigenschaften und denselben Charakter wie die reine

Benzoësäure. — Eine ähnliche Substitution erfolgt bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Benzoësäure. Hierbei giebt die Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff an 1 Aeq. Wasserstoff der Benzoësäure ab und es bildet sich Wasser, welches aus der Verbindung austritt, zugleich wird aber nun sogenannte Untersalpetersäure = NO^4 ausgeschieden und diese tritt als Substitut an die Stelle des der Benzoësäure entzogenen Wasserstoffes, und man erhält die

$$\text{Nitrobenzoësäure} = HO, \left(C^{14} \begin{matrix} H^4 \\ NO^4 \end{matrix}\right) O^3.$$

Solche Substitutionsproducte lassen sich beinahe aus jeder organischen Verbindung darstellen und als substituirende Elemente hat man bis jetzt hauptsächlich Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsenik, Antimon, Quecksilber (?), Platin (?), Zinn, Wismuth etc., als substituirende Verbindungen hauptsächlich Untersalpetersäure = NO^4, Schwefelsäure = SO^3, schweflige Säure = SO^2, Phosphorsäure = PO^5 (?), Ammoniak = H^3N, Amid = H^2N, Imid = HN und viele organische Verbindungen angenommen.

Die Erscheinungen der Substitution haben also hauptsächlich die von *Berzelius* aufgestellte Radicaltheorie erschüttert und zu verschiedenen Modificationen derselben, sowie zu ganz entgegengesetzten eigenthümlichen Ansichten Veranlassung gegeben, wie aus Folgendem hervorgeht.

Dumas's Ansichten.

Dumas fasste mit französischer Lebhaftigkeit die Radicaltheorie auf, verliess sie aber sehr bald und wurde der Gründer seiner

Substitutionstheorie oder **Lehre der chemischen Typen.**

Hiernach suchte *Dumas* die organischen Verbindungen zu natürlichen Gruppen zu ordnen, welche als Hauptcharakter eine gleiche Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und welche mit den nämlichen chemischen Charakteren begabt sind. Diese Gruppen nannte *Dumas* chemische Typen. In diesen könne ferner jedes Aequivalent eines jeden Elementes durch ein Aequivalent eines andern Elementes oder selbst einer Verbindung verdrängt und ersetzt werden, ohne Aenderung des Hauptcharakters der Verbin-

dung, so lange nur die gegenseitige Stellung der Aequivalente dieselbe, wie in dem ursprünglichen Typus bleibe. — Die gegenseitige Stellung der Aequivalente der Bestandtheile der Verbindungen ist daher nach *Dumas* allein maassgebend für die Eigenschaften und den Charakter derselben; ob die einzelnen Bestandtheile sauer oder basisch, electro-negativ oder electro-positiv sind, ist ganz gleichgültig und alle diese Gesetze, die in der unorganischen Chemie allgemeine Anwendung finden, sind nach *Dumas's* Lehre für die organische Chemie nicht vorhanden. Die Lehre von den Typen ist daher eine ganz extreme und steht in völligem Gegensatze mit der Radicaltheorie von *Berzelius*, welche ihrerseits ebenfalls einseitig und extrem ist, indem *Berzelius* nur auf den chemischen Gegensatz, nur auf die electro-positiven oder electronegativen Eigenschaften der Bestandtheile einer Verbindung Rücksicht nahm, ohne ihrer gegenseitigen Stellung einen maassgebenden Einfluss einzuräumen, und doch sind wir der festen Ueberzeugung, dass nur, wenn diese beiden Extreme vereinigt werden, das richtige Ziel erlangt wird; denn die chemischen Charaktere der einzelnen Bestandtheile einer organischen Verbindung können allerdings durch die Stellung, die sie in derselben zu den Aequivalenten der andern Bestandtheile einnehmen, wesentlich modificirt werden; dennoch bedingt aber in den meisten Fällen der chemische Charakter der Bestandtheile einer Verbindung auch den Charakter und die Eigenschaften derselben.

Die Substitutionstheorie nach der Angabe von *Dumas* aufgefasst, führt zum Absurden und wurde schon oft der Gegenstand des Spottes, indem zuletzt alle Elemente einer organischen Verbindung durch ein und denselben Körper substituirt werden könnten. Desshalb hat sie auch wenig Boden gefasst, jedoch dazu gedient, eine neue Theorie vorzubereiten, die in Frankreich fast allgemein, in Deutschland wenigstens theilweise angenommen worden ist. — Bevor wir näher auf das Wesen dieser Theorie, welche Kerntheorie genannt worden ist, eingehen, ist es passend, vorher eine Reihe von Erscheinungen zu besprechen, welche neben den Erscheinungen der Substitution ebenfalls einen grossen Einfluss auf die Ansichten über die Constitution der organischen Chemie ausgeübt haben; es sind dieses

die Erscheinungen der Paarung.

Viele chemische Verbindungen und zwar sowohl unorganische als organische, deren chemische Charaktere entweder stark basisch oder stark sauer sind, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Ammoniak u. s. w., sind durch die interessante Eigenschaft besonders ausgezeichnet, sich mit andern, namentlich organischen und zugleich mehr oder weniger indifferenten Substanzen z. B. mit Kohlenwasserstoffen, sowie auch mit sauerstoff-, chlor-, brom-, schwefel etc.-haltigen Verbindungen zu äusserst innigen Verbindungen zu vereinigen, in welchen entweder noch der Charakter der Säure oder der Basis vorherrscht, so dass die neue entstandene Verbindung sich wieder als Ganzes mit andern Körpern vereinigen kann, ohne dass eine Zersetzung oder Trennung erfolgt. — *Berzelius* hat zuerst auf dieses Verhältniss aufmerksam gemacht und solche Substanzen **gepaarte Verbindungen** genannt. Dieselben bestehen also aus zwei Theilen, von welchen der eine, sogenannte active Theil hauptsächlich den chemischen Charakter der organischen Verbindung bedingt, während der zweite oder passive Theil, auch Paarling genannt, in innigster Verbindung mit dem ersten, nur dessen physikalische Eigenschaften modificirt, sonst aber alle Verbindungen ohne sich auszuscheiden mit eingeht. Man kennt somit gepaarte Säuren und gepaarte Basen und die neueste Zeit nimmt auch gepaarte Radicale an, in welchen letzteren nach *Löwig* zwei verschiedene sogenannte organische Molecüle, ein actives, die Verbindungsfähigkeit des Radicales bestimmendes und ein passives enthalten sind (siehe unten: *Löwig's* Ansichten). — Durch die Lehre von den Paarungen werden die wirklich primären Substanzen in der organischen Chemie ungemein vermindert und auf diese Weise eine Uebersicht eher ermöglicht; denn viele Körper, in welchen man früher eigenthümliche primäre Radicale annahm, enthalten gepaarte Radicale, d. h. Verbindungen von sehr einfachen schon bekannten Radicalen mit zusammengesetzten indifferenten Substanzen, welche grösstentheils Kohlenwasserstoffe sind. — Die Lehre von den gepaarten Verbindungen lässt sich mit allen Theorien über die Constitution organischer Substanzen in Einklang bringen.

Wie wir schon oben mittheilten, entwickelte sich mit dem Fortschreiten der Wissenschaft und in dem Grade, als man den gepaarten Verbindungen mehr Wichtigkeit beilegte, aus der Substitutionstheorie von *Dumas*, nach

Laurent's Ansichten,

die Kerntheorie.

Die Kerntheorie steht mit der Radicaltheorie in grossem Widerspruche; dennoch hat die Neuzeit erwiesen, dass beide Theorien sich zweckmässig vereinigen lassen (siehe *Löwig's* Ansichten). Die Kerntheorie beruht nach *Laurent* und *Gmelin* in Folgendem:

In den organischen Verbindungen sind nach *Laurent* eine bestimmte Zahl von Aequivalenten von Kohlenstoff und einigen andern Elementen in einer bestimmten Ordnung zu mathematischen Figuren, zu dem sogenannten Kerne zusammengehäuft und es sind somit die Aequivalente sämmtlicher organischer Verbindungen entweder reine Kerne oder Verbindungen der Kerne mit verschiedenen Stoffen, welche sich von aussen an dieselben angelegt haben. — Die Natur der die Kerne zusammensetzenden Elemente ist hierbei viel weniger maassgebend, als die Art und Weise, nach welcher die einzelnen Aequivalente derselben sich aneinander lagern. — *Laurent* unterscheidet Stammkerne, *Noyaux fondamentaux*, als solche, welche neben Kohlenstoffatomen, die dem Kerne nie fehlen, nur Wasserstoffatome enthalten, und abgeleitete Kerne, *Noyaux derivés*, als solche, worin eines, mehrere oder alle Aequivalente Wasserstoff durch gleich viele Aequivalente von andern Elementen oder zusammengesetzten Verbindungen vertreten sind.

Nach *Laurent* lassen sich nun die organischen Verbindungen in Reihen abtheilen, welchen stets ein Stammkern und die von demselben abgeleiteten Kerne zu Grunde liegen; so nimmt *Laurent* z. B. einen Stammkern, das Aethen = C^4H^4 an, welches folgende Verbindungen bilden kann: Aldehyd = $(C^4H^4)O^2$, Alkohol = $(C^4H^4)H^2O^2$, Essigsäure = $(C^4H^4)O^4$, Chlorelayl = $(C^4H^4)Cl^2$, Bromelayl = $(C^4H^4)Br^2$ etc. Und die von dem Aethen abgeleiteten Kerne sind folgende:

Stammkern $= C^4H^4$
abgeleitete Kerne: C^4H^3Cl — . — C^4H^3Br — . — $C^4H^2Cl^2$ — . — C^4HCl^3 — . — C^4Cl^4 — . u. s. w.

Die einer Reihe angehörenden Typen sind auch zugleich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einander ähnlich.

Besonders wichtig ist die Annahme *Laurent's*, dass die Zahl der Kohlenstoffatome in einem Kerne stets eine gerade oder paare sein muss, sowie auch die Zahl der übrigen und deshalb der genannten Kernatome.

Die Aufstellung und weitere Durchführung der Kerntheorie hat, wie wir schon oben erwähnten, die Radicaltheorie sehr beeinträchtigt; dennoch ist die letztere in der neueren Zeit den jetzigen Ansichten mehr untergeordnet worden, und es sind in dieser Beziehung besonders noch hervorzuheben:

Löwig's Ansichten
und seine neue
Radical-Kerntheorie.

Löwig befolgte früher in seinem Lehrbuch der organischen Verbindungen die von *Berzelius* aufgestellte Radicaltheorie vollständig und führte dieselbe möglichst consequent durch. Die Einseitigkeit dieser Lehre bestimmte ihn, dieselbe in der neuesten Zeit in bedeutendem Maasse zu modificiren, wodurch sie in sehr nahe Beziehung zu *Laurent's* Kerntheorie kommt und daher mit Recht Radical-Kerntheorie genannt werden kann, da durch diese Theorie gleichsam die zwei einander sonst sehr schroff gegenüberstehenden Theorien miteinander verschmolzen werden.

Nach *Löwig* lassen sich die organischen Verbindungen, sobald man ihre Gesammtverhältnisse berücksichtigt, in einzelne, den natürlichen Pflanzenfamilien gleichsam entsprechende Gruppen ordnen. Jeder organischen Verbindung liegt auch ein Radical zu Grunde, und nach *Löwig* ist es gleichgültig, ob man sagt „Chemie der organischen Verbindungen" oder „Chemie der organischen Radicale". Diese Radicale sind nun nicht mehr, wie es von *Berzelius* und früher auch von *Löwig* selbst geschehen, als Gesammtganze zu betrachten, sondern sie bestehen meistentheils aus mehreren verschiede-

nen Theilen, aus einem activen, verbindungsbestimmenden, und aus einem mehr passiven Theile (gepaarte Radicale), welchen man den Componenten nennen kann. — Nach *Löwig* ist z. B. der active Theil der Radicale des Holzgeistes, Weingeistes u. s. w. ein Aequivalent Wasserstoff = H. Dieses Wasserstoffaequivalent giebt diesen ganzen Radicalen den Grundcharakter. Sein Component ist = C^2H^2 und je nach der Zahl, in welcher dieser Component mit dem Wasserstoff in Verbindung tritt, werden die Radicale der Quantität nach einfacher oder complicirter. So ist z. B.

Methyl $= H + C^2H^2 = C^2H^3$
Aethyl $= H + 2(C^2H^2) = C^4H^5$
Propyl $= H + 3(C^2H^2) = C^6H^7$
Valyl $= H + 4(C^2H^2) = C^8H^9$
Amyl $= H + 5(C^2H^2) = C^{10}H^{11}$
Capyl $= H + 6(C^2H^2) = C^{12}H^{13}$
etc.

In ähnlicher Weise sind die Radicale der Säurengruppe, zu welcher Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc. gehören, ebenfalls gepaarte Radicale, welche sämmtlich als activen Theil C^2H und als Componenten C^2H^2, 2 (C^2H^2) . — . $x(C^2H^2)$ haben. So ist hiernach

Formyl $= C^2H = C^2H$
Acetyl $= C^2H + C^2H^2 = C^4H^3$
Propionyl $= C^2H + 2(C^2H^2) = C^6H^5$
Butyryl $= C^2H + 3(C^2H^2) = C^8H^7$
Valeryl $= C^2H + 4(C^2H^2) = C^{10}H^9$
Capronyl $= C^2H + 5(C^2H^2) = C^{12}H^{11}$
Oenanthyl $= C^2H + 6(C^2H^2) = C^{14}H^{13}$
etc.

Durch solche bewegliche Radicale wird die Radicaltheorie mit der Lehre der Substitutionen in Einklang gebracht, und ausserdem erklärt *Löwig* vermöge der Theorie der beweglichen Radicale auch die Verschiedenheit mancher isomerer Verbindungen, wie z. B. die Verschiedenheit der Benzoesäure von der spiroyligen Säure, welche beiden Körper dieselbe empirische Formel besitzen, doch verschiedene active Theile und verschiedene Componenten haben. — *Löwig* zerlegt also die meisten Radicale entweder in $H + x(C^2H^2)$ oder in $C^2H + x(C^2H^2)$. Diejenigen Radicale aber, in welchen die Aequiva-

lente des Kohlenstoffs bedeutend über die Aequivalente des Wasserstoffs vorwiegen, enthalten nach *Löwig* als dritten Theil des Radicales noch einen Kohlenstoffkern, entweder C^2, C^4, C^6 oder C^8. So unterscheidet *Löwig* z. B. folgende Reihen von Radicalen:

$$\begin{aligned} \text{Allyl} &= H + C^2 + 2(C^2H^2) = C^6\,H^5 \\ \text{Odmyl} &= H + C^2 + 3(C^2H^2) = C^8\,H^7 \\ \text{Ferulyl} &= H + C^2 + 5(C^2H^2) = C^{12}H^{11} \end{aligned}$$

etc.

worin also C^2 der Kern, H das active Molecül und C^2H^2 wieder der Component ist. In der Gruppe

$$\begin{aligned} \text{Terecryl} &= C^2H + C^2 + C^2H^2 = C^6\,H^3 \\ \text{Angelicyl} &= C^2H + C^2 + 3(C^2H^2) = C^{10}H^7 \\ \text{Moringyl} &= C^2H + C^2 + 13(C^2H^2) = C^{30}H^{27} \\ \text{Oleyl} &= C^2H + C^2 + 16(C^2H^2) = C^{36}H^{33} \end{aligned}$$

etc.

ist C^2 wiederum der Kern, dagegen C^2H das active Molecül und C^2H^2 wieder der Component.

In analoger Weise unterscheidet nun *Löwig* solche Gruppen, in welchen ein Kern = C^4 oder ein Kern = C^6 oder ein Kern = C^8 enthalten ist, verbunden entweder mit dem activen Molecüle H oder mit C^2H und dem Componenten C^2H^2.

Gerade wie *Laurent* primäre und abgeleitete Kerne, so unterscheidet *Löwig* primäre und abgeleitete Radicale. Die primären Radicale sind entweder blos aus mehreren Aequivalenten von Kohlenstoff zusammengesetzt, Carbyle, oder sie bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar sind diese Radicale, die Hydrocarbyle, bei weitem die häufigsten, oder sie bestehen aus Kohlenstoff und Stickstoff, Azocarbyle, oder endlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, Hydroazocarbyle.

In den primären Radicalen kann nun der Kohlenstoff keine Veränderung erleiden, dagegen lässt sich der Wasserstoff entweder total oder theilweise durch andere Elemente, besonders durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc., sowie auch durch Verbindungen z. B. NO^4 vertreten, ohne Zerstörung des Radicals, und man erhält dann hierbei das abgeleitete Radical, in welchem das vertretende Element z. B. das Chlor so innig gebunden vorkommt, dass es sich selbst durch Kali nicht entfernen lässt. In dieser Hinsicht schliesst sich die Ra-

dicaltheorie *Löwig's* vollständig an die Kerntheorie *Laurent's* an, und der Unterschied ist mehr ein blos nomineller, als ein wirklich bestehender.

In der neueren Zeit haben sich sehr viele Chemiker mit der Erforschung der Constitution der organischen Verbindungen beschäftigt; die meisten Chemiker sind nun hierbei bemüht gewesen, die Radicaltheorie zu erhalten und sie sind deshalb alle zu demselben Resultate gelangt, dass dies nur dann möglich ist, wenn man die Radicale als durch Substitution veränderliche betrachtet. *Kolbe* und *Frankland* glauben hierbei zugleich vermuthen zu dürfen, dass ein und dasselbe Element verschiedene electrochemische Eigenschaften besitzen könne. Auch *Kolbe* ist wie *Löwig* zu der Ansicht gelangt, dass in den Radicalen selbst einzelne Gruppen inniger miteinander verbundener Atome existiren können, nur sind seine Ansichten über die Zusammensetzung solcher Gruppen wieder etwas abweichend. — Natürliche Reihen von Körpern, welche eine analoge Zusammensetzung und correspondirende Eigenschaften besitzen und ihrer Zusammensetzung nach eine progressive Kette bilden, wie z. B. die Säuren der Ameisensäurereihe, deren allgemeine Formel $= C^4H^4O^4$ ist, hat man in der neueren Zeit angefangen, **homologe Reihen** zu nennen, und man bemüht sich möglichst, viele solcher Homologen aufzufinden, da hierdurch das Studium der organischen Verbindungen sehr erleichtert wird, indem man bei der Kenntniss der allgemeinen Eigenschaften eines einzigen Gliedes einer homologen Reihe zugleich auf die Hauptcharaktere auch der übrigen Glieder derselben Reihe schliessen kann.

Die Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen, welche wir hier mitgetheilt haben, kommen, so verschieden sie im Einzelnen sind, doch alle darin überein, dass sie der individuellen Meinung und einem willkürlichen Für-gut-halten viel zu viel Spielraum lassen. Der Grund hierin liegt wohl weniger in den Theorien selbst, als in unseren mangelhaften Kenntnissen, und deshalb ist es zur Zeit noch unmöglich, die organischen Verbindungen alle einem streng wissenschaftlichen Systeme unterzuordnen. Es sind nur einzelne genauer studirte Gruppen, welche eine Systematisirung zulassen, die übrigen Verbindungen entgehen derselben.

Deshalb ist in diesem Werke unser Hauptbestreben darauf gerichtet, die einzelnen organischen Verbindungen in mög-

lichst von der Natur bezeichnete Gruppen zu ordnen, und wir finden, dass sich bei diesem Streben dieselben Gruppen bilden, welche auch die wissenschaftlichen Systeme erhalten haben. So lange nicht die organische Chemie so weit vorgeschritten dasteht, dass die rationelle Zusammensetzung wenigstens der meisten einzelnen Gruppen von Körpern ergründet und bekannt ist, so ist es besonders für kleinere Werke nach unserer Ansicht passender, sich, frei von theoretischen Meinungen und Speculationen, bei der Anordnung des einzelnen Materials nur nach den natürlichen Eigenschaften zu richten.

Denn werfen wir noch einen kurzen Blick auf die verschiedenen über die Constitution der organischen Verbindungen bestehenden Theorien, so müssen wir zugestehen, dass wir uns gerade jetzt in einer lebhaften Entwicklungsperiode der organischen Chemie befinden; dass gerade jetzt zwei verschiedene Schulen, welche wir die deutsche und die französische Schule nennen könnten, sehr verschiedene Lehren verbreiten, von welchen jede ihren Zweck erfüllt, so weit sich dieses bei unsern mangelhaften Kenntnissen thun lässt. *Laurent's* Kerntheorie ist unstreitig mit *Gmelin* die umfassendste und vielleicht die einfachste zu nennen, doch auf der andern Seite ist sie auch die willkürlichste; sie lässt sich allerdings über die Tausende der organischen Verbindungen ausdehnen, sie bringt die organischen Verbindungen in Reihen oder Familien, aber was hilft uns eine solche Theorie, in die wir uns mit vieler Mühe und Geduld erst hineinfinden müssen, die aber jeden Augenblick mit dem Fortschreiten der Wissenschaft einer Aenderung unterworfen ist? Denn bei allen den Tausenden von organischen Verbindungen, deren Formeln und besonders deren rationelle Zusammensetzung noch theils Gegenstand der Controverse zwischen einzelnen Chemikern, theils noch ganz unerforscht geblieben sind, ist auch in dem *Laurent*'schen Systeme die gegebene Stellung nur eine provisorische, und bei der raschen Entwicklung der organischen Chemie ist man daher immerwährend gezwungen, Versetzungen und Veränderungen in diesem Systeme vorzunehmen. — *Löwig's* Radical-Kerntheorie verdient da, wo sie sich anwenden läst, vor der reinen Kerntheorie den Vorzug, indem sie einleuchtender und wahrscheinlicher ist, ihren Zweck, das Verhältniss und die Constitution der organischen Verbin-

dungen zu erklären und anschaulich zu machen, auch besser erfüllt und mehr wissenschaftlichen Werth hat; doch kann diese Theorie nur auf die Verbindungen angewandt werden, deren rationelle Zusammensetzung genau bekannt ist, weshalb eine grosse Reihe von organischen Verbindungen immerhin auch nur zu natürlichen Reihen gruppirt werden müssten. *Löwig's* Theorie, die von demselben sehr consequent durchgeführt wurde, so weit es möglich war, beruht jedoch ebenfalls auf vielen willkürlichen und hypothetischen Annahmen und Voraussetzungen, und ist zugleich etwas künstlich und complicirt, da man bei den verschiedenen Verbindungen oft viele einzelne Theile zu unterscheiden hat, indem die meisten Radicale aus zwei, drei und mehr Theilen, z. B. dem activen Molecül, dem Kern und dem Componenten zusammengesetzt sind, und sich dann erst noch mit einem Combustor, mit Sauerstoff, Chlor etc., als dem vierten zu unterscheidenden Theile vereinigen. Hat man nun vollends ein Doppelradical (nicht zu verwechseln mit einem gepaarten Radical, in welchem nur ein activer Theil vorkommt — siehe unten), was zunächst wieder in zwei Radicale zerfällt, welche wieder aus drei einzelnen Theilen bestehen; so ist die rationelle Zusammensetzung besonders für den Anfänger nur schwierig zu überschauen und unmöglich im Gedächtnisse zu erhalten. Die *Löwig*'sche Theorie entspricht dadurch nicht nur dem jetzigen Stande der Wissenschaft, sondern sie reicht weit über denselben hinaus und wird, wenn einmal alle organischen Verbindungen genau ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind, dann wohl unentbehrlich sein; denn man kann sich mit Hülfe derselben leicht die verschiedenen sonst unbegreiflichen Erscheinungen veranschaulichen und vergegenwärtigen, so z. B. die Erscheinungen der Substitution, der Isomerie und der Metamerie, und *Löwig* glaubt selbst das Auftreten der gepaarten Säuren dadurch erklären zu können, dass er annimmt, dass sich zwei Radicale in der Weise zu einem Doppelradicale vereinigen, dass jeder einzelne Bestandtheil hierbei activ bleibt. So betrachtet *Löwig* z. B. das Radical der Bernsteinsäure als ein Doppelradical $= C^6H^3 + C^2H$. Jedes von diesen Radicalen hat sich in der Bernsteinsäure mit Sauerstoff vereinigt und es ist daher die Zusammensetzung dieser Säure $= (C^6H^3)O^3(C^2H)O^3$. Hiernach ist also die Bernsteinsäure eine Doppelsäure und jede der

zwei Säuren, aus denen sie besteht, sättigt 1 Aeq. Basis für sich, daher muss die Bernsteinsäure und jede andere ähnliche Doppelsäure zweibasisch sein. In dieser Beziehung erreicht die Theorie *Löwig's* in der That überraschende Resultate, die auch mit der Erfahrung in Einklang stehen, und sie verdient vor der Hand vor allen andern den Vorzug, nur betrachten wir dieselbe, da die Kenntnisse in der organischen Chemie noch zu unvollkommen sind, zur Zeit mehr nur als ein für die reine theoretische Chemie und für den wirklichen Chemiker interessantes und wichtiges wissenschaftliches Product, als dass wir glauben, sie sei in ihrer jetzigen complicirten Form schon sehr geeignet und unentbehrlich, um dem Schüler der Chemie eine Uebersicht der organischen Verbindungen zu erleichtern oder überhaupt zu verschaffen. Wenigstens vermag sie es zur Zeit in keinem besseren Grade, als wenn man die verschiedenen organischen Verbindungen ohne bestimmte theoretische Voraussetzungen, hauptsächlich nach ihren übereinstimmenden chemischen Charakteren und physikalischen Eigenschaften oder sonstigen vorleuchtenden Verhältnissen, zu Gruppen vereinigt. — Der Vorwurf, den man der Radicaltheorie früher besonders machte, dass die Radicale derselben grösstentheils nur hypothetisch seien, ist durch die neuesten Untersuchungen glänzend beseitigt worden, indem man immer mehr einzelne Radicale zu isoliren im Stande gewesen ist.

Allgemeine physikalische und chemische Verhältnisse der organischen Verbindungen.

1. Physikalische Verhältnisse.

Die physikalischen Verhältnisse der chemischen Verbindungen überhaupt sind in der Einleitung des „Führers in die unorganische Chemie" erläutert worden und es lassen sich daher hier nur noch wenige einzelne Punkte näher hervorheben.

Die meisten organischen Verbindungen sind **flüssig** oder **fest** und dann entweder amorph oder krystallinisch; nur wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur **gasförmig**, doch

dann stets durch Druck oder starke Abkühlung condensirbar, also coërcbile Gase.

Das specifische Gewicht der flüssigen und festen organischen Verbindungen ist wenig ausgezeichnet und variirt zwischen 0,5 und 2,0; doch sind die Verbindungen, deren specifisches Gewicht nur um weniges höher oder niedriger als das des Wassers ist, die häufigsten.

Auch durch die Farbe zeichnen sich die organischen Substanzen selten aus, denn die meisten sind weiss oder vollkommen farblos und wasserhell. Nur wenige (organische Farbstoffe) sind gefärbt und dann dadurch ausgezeichnet, dass sie sich leicht theils durch oxydirende, theils durch reducirende Körper in farblose Substanzen umwandeln lassen.

Als die wichtigsten Auflösungsmittel für die organischen Verbindungen sind Wasser, Alkohol, Aether, auch ätherische Oele zu betrachten, und zwar kann man im Allgemeinen annehmen, dass diejenigen Verbindungen, welche verhältnissmässig viel Sauerstoff enthalten, sich besonders leicht in Wasser, auch noch in Alkohol, doch nicht in Aether und ätherischen Oelen lösen, während dagegen diejenigen Substanzen, in welchen besonders der Kohlenstoff und der Wasserstoff gegen den Sauerstoff vorherrschen, oder die gar nur reine Kohlenwasserstoffe sind, gewöhnlich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol oder besonders in Aether und ätherischen Oelen auflöslich sind. — Nur wenige organische Verbindungen, z. B. Cellulose, Cyame etc., sind in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung auflöslich.

Die Flüchtigkeit der organischen Verbindungen ist sehr verschieden und wir unterscheiden zunächst nicht flüchtige, d. h. solche, die beim Erhitzen in andere Producte zerfallen (siehe unten trockene Destillation), und flüchtige, d. h. solche, welche sich bei allmäligem Erhitzen bis zu ihrem Siedepunkte ohne Zersetzung verflüchtigen und sublimiren oder destilliren lassen. Durch *Löwig, Kopp* und *Schröder* ist nun mit Bestimmtheit nachgewiesen worden, dass zwischen dem Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung der organischen Verbindungen ein regelmässiger Zusammenhang stattfindet. Nach den Beobachtungen dieser Chemiker besitzen nämlich die Verbindungen den niedrigsten Siedepunkt, die am reichsten an Wasserstoff, dagegen die den höchsten Siedepunkt, welche

viel Kohlenstoff sowie auch Sauerstoff enthalten. Gleichwie wir oben (S. 11) den Wasserstoff als das zur Zersetzung beweglichste Element der organischen Chemie kennen lernten, so ist er zugleich auch das die Flüchtigkeit der organischen Verbindungen bedingende Element. — Die oben genannten Chemiker haben sich vielfach bemüht, die Gesetzmässigkeiten dieses interessanten Zusammenhanges zwischen Siedepunkt und chemischer Zusammensetzung zu ermitteln; doch sind bis jetzt die Siedepunkte der meisten organischen Verbindungen zu unvollkommen bestimmt; dennoch kann man behaupten, dass wenn zu einer Verbindung 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff, also C^2H^2 gleichzeitig hinzutreten, dadurch in den meisten Fällen eine Erhöhung von 17—20° stattfindet. In den Reihen z. B., in denen jedes folgende Glied „C^2H^2" mehr enthält als das vorhergehende, findet man dieses Steigen des Siedepunktes um 17—20° sehr regelmässig:

Ameisensäure	$= C^2\,H^2\,O^4$	siedet bei	100°
Essigsäure	$= C^4\,H^4\,O^4$	- -	117°
Propionsäure	$= C^6\,H^6\,O^4$	- -	136°
Buttersäure	$= C^8\,H^8\,O^4$	- -	154°
Baldriansäure	$= C^{10}H^{10}O^4$	- -	172°
			u. s. w.

Ferner hat *Löwig* nachgewiesen, dass eine organische Verbindung ihren Siedepunkt bei der Aufnahme von 1 Aeq. Wasser um 40°—43° erhöht. Interessant ist es auch, dass das Chlorid eines Radicales einen niedrigeren, das Bromid und das Jodid dagegen einen höheren Siedepunkt besitzen, als das denselben entsprechende Oxyd desselben Radicales.

2. Chemische Verhältnisse.

Die Bildung der organischen Verbindungen wird, wie wir schon oben angedeutet haben, hauptsächlich durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen und Thiere bedingt. Das Pflanzenreich scheint besonders von der Natur dazu bestimmt zu sein, aus rein unorganischen Substanzen, wie aus Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, auf eine uns grösstentheils räthselhafte Weise die zahllosen organischen Substanzen zu bilden, und in seinen Zellen die für das Thier un-

entbehrliche Nahrung vorzubereiten und aufzuspeichern. Gewiss eine der interessantesten und bewunderungswürdigsten Erscheinungen ist die, dass die Pflanzen mit ihren zarteren grünen Theilen, also besonders den Blättern, im Stande sind, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes die Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft zu absorbiren und in der Weise zu zersetzen, dass der Kohlenstoff derselben zurückgehalten, der Sauerstoff dagegen wieder ausgehaucht wird. Durch diese grossartige Erscheinung werden die ungeheuren Quantitäten von Kohlensäure — welche sich jeden Augenblick auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bei dem Athmungsprocesse der Thiere, bei der Verbrennung, Verwesung und Fäulniss organischer Substanzen bilden, so dass die Kohlensäure in kurzer Zeit einen Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmachen könnte — durch die Pflanzen aus der Atmosphäre entfernt, zersetzt und dafür wieder Sauerstoff ausgehaucht, so dass also durch die Pflanzen die Atmosphäre immer wieder von der Kohlensäure gereinigt und dadurch die Möglichkeit eines dauernden Fortbestehens der Thiere auf der Erdoberfläche gesichert wird; denn sonst könnte die atmosphärische Luft nicht immer dieselbe Zusammensetzung behalten, wie es wirklich der Fall ist. In verhältnissmässig kurzer Zeit würde der Sauerstoff aus derselben verschwinden und an dessen Stelle Kohlensäure treten, in welcher sämmtliche Thiere ersticken müssten.

Nur in seltenen Fällen ist es uns vergönnt, den Zusammenhang und die gegenseitige Abhängigkeit und innige Verbindung einzelner Naturerscheinungen so klar auffassen und durchschauen zu können, als gerade hier, wo wir sehen, dass die Naturerscheinungen gleich den Zeigern einer Uhr durch das bewunderungswürdigste und vollkommenste Räderwerk geleitet werden. Jede einzelne Naturerscheinung hängt innig mit vielen andern zusammen und lässt sich nicht von denselben trennen, da sie ein Rad des ganzen herrlichen Werkes ist. So hängt nun auch das Thierreich mit dem Pflanzenreich zusammen, keines kann allein bestehen, denn eines hängt vom andern ab. Die Thiere können nicht ohne die Pflanzen leben, da sonst in kurzer Zeit die atmosphärische Luft verpestet würde und da die Pflanzen die ursprünglichen Nahrungsmittel für die Thiere liefern, und umgekehrt können die Pflanzen nicht ohne die Thiere leben, da die

Excremente der Thiere den ersteren wieder zur Nahrung dienen. Es geht hieraus hervor, dass die Quantität des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, welche als das Material für das gesammte Thier- und Pflanzenreich betrachtet werden kann, stets dieselbe bleibt, sich jedoch in einem ewigen Kreislaufe befindet, indem z. B. der Kohlenstoff, der durch das Thier als Kohlensäure ausgeathmet wird und in die Luft gelangt, von der Pflanze wieder angezogen und zur Bildung der Substanzen verwandt wird, die dem Thiere wieder zur Nahrung dienen, so dass er also wieder in den thierischen Körper gelangt und auf diese Weise in ewiger Bewegung begriffen ist. So benutzt die Natur ihre Stoffe und ihre Einrichtung ist so, dass sie sich nie erschöpft, wie aus diesem einzigen Beispiele deutlich hervorgeht.

Die organischen Verbindungen können nur in sehr geringer Zahl auf künstliche Weise aus rein unorganischen Substanzen erzeugt werden, dagegen lassen sich, indem man auf künstliche Weise verschiedene Agentien auf schon gebildete organische Substanzen einwirken lässt, unberechenbar viele neue und eigenthümliche Verbindungen erzeugen; also durch

die Umsetzung und Zersetzung der organischen Verbindungen,

welche uns die Natur darbietet, sind wir im Stande, auf künstliche Weise neue Verbindungen in beliebiger Menge darzustellen; denn eine der ausgezeichneten Eigenschaften der organischen Verbindungen ist unstreitig die leichte Zersetzbarkeit derselben in neue Substanzen, in die sogenannten Zersetzungsproducte, welche letzteren sich wieder weiter zersetzen lassen in secundäre Zersetzungsproducte u. s. w.

Umsetzungen.

Die Erscheinungen der Umsetzung der organischen Verbindungen unterscheiden sich in freiwillig erfolgende und in durch andere Körper angeregte.

Die freiwillig erfolgenden Umsetzungen

kommen nur bei wenigen organischen Substanzen vor und beruhen darauf, dass sich die einzelnen Molecüle der Bestandtheile einer organischen Verbindung von einander trennen

und in einer andern Weise von Neuem an einander lagern, ohne dass hierbei ein Product ausgeschieden wird. Bei einer solchen Umsetzung kann daher nur eine, mit der ursprünglichen Substanz metamere oder auch polymere Verbindung entstehen. **Metamer** wird das Umsetzungsproduct, wenn sich nur die Molecüle von je einem Aequivalente der ursprünglichen Substanz in anderer Weise zusammen gruppiren. **Polymer** wird dagegen das Umsetzungsproduct, wenn sich mehrere Aequivalente der ursprünglichen Substanz gemeinschaftlich zu einer neuen Verbindung zusammen vereinigen. So kann z. B. das Cyansäurehydrat $= HO + Cyo$ nur unter 0^0 bestehen; sobald es aber über 0^0 erwärmt wird, so setzt es sich unter explosionartigem heftigen Aufwallen, ohne Ausscheidung eines andern Productes, in das metamere Cyamelid oder Urenoxyd $= (C^2HN) + O^2$ um. — Das reine Aldehyd $= C^4H^4O^2$ verwandelt sich bei längerem Aufbewahren, selbst in sehr gut verschlossenen Gefässen, nach einiger Zeit von selbst in eine feste krystallinische Substanz, in das mit demselben polymere Metaldehyd $= C^{12}H^{12}O^6$ u. s. w.

Die durch andere Körper angeregten Umsetzungen

lassen sich theils bei der Umsetzung organischer Substanzen durch kleine Quantitäten anderer unorganischer oder organischer Verbindungen, welche selbst an der Zersetzung keinen Antheil nehmen, theils bei den sogenannten Gährungserscheinungen beobachten und gehören zu den interessantesten Veränderungen organischer Substanzen.

Bei der Umsetzung organischer Substanzen unter Mitwirkung kleiner Mengen unorganischer oder organischer Verbindungen, welche jedoch selbst an der Zersetzung keinen Antheil nehmen, beobachten wir entweder reine Umsetzungen, oder es werden zugleich neue Verbindungen gebildet oder auch noch andere Producte ausgeschieden. Hierher gehören z. B. folgende Erscheinungen:

Sehr verdünnte Schwefelsäure vermag in der Siedhitze Milchzucker, Rohrzucker und Stärke in Fruchtzucker oder Traubenzucker umzuwandeln, ohne dabei selbst irgend eine Veränderung zu erleiden. Nach *Brunner* werden 100 Theile Stärke nach etwa neunstündigem Kochen mit 3—4 Theilen Schwefelsäure und 3—400 Theilen Wasser allmälig vollständig

aufgelöst und erst in Dextrin, nachher in Traubenzucker umgewandelt. Bemerkenswerth ist, dass dieselbe Veränderung auch schon durch die Wärme allein hervorgerufen wird, doch ist dann ein viel längeres Kochen erforderlich. — Wie die Schwefelsäure wirkt auf die Stärke auch eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz, welche sich besonders in der keimenden Gerste findet und Diastase genannt wird. Eine kleine Menge Diastase verwandelt bei 70—80° eine grosse Menge von Stärke in wenigen Stunden zuerst in das, mit der letzteren metamere Dextrin und später unter Aufnahme der Bestandtheile mehrerer Aequivalente Wasser in Traubenzucker. — Diese Fähigkeit der Diastase findet bei der Bierbrauerei und der Darstellung der Branntweine aus Korn, Kartoffeln u. s. w. eine ausgedehnte wichtige Anwendung.

Ebenfalls hierher gehören die Umsetzung erregenden Eigenschaften des sogenannten Pepsins, einer im Magensaft enthaltenen Substanz, welche die Fähigkeit besitzt, grosse Mengen von natürlichen Proteinverbindungen, wie z. B. das im Fleisch vorkommende Fibrin, das im Käse vorkommende Caseïn etc., in auflösliche Proteinverbindungen umzuwandeln. Nach *Liebig* wandelt sich das Blutfibrin auch von selbst allmälig um, wenn man es mit Wasser bedeckt lange Zeit an der Luft stehen lässt; es löst sich dann auf und die Lösung verhält sich wie eine Albuminauflösung, indem sie wie die letztere beim Erhitzen coagulirt. In diese Reihe von Erscheinungen gehören ferner die von *Fremy* beobachteten Umsetzungen der sogenannten Pectinkörper in einander, unter Mitwirkung anderer Substanzen. Viele Umsetzungen werden auch blos durch die Wärme angeregt, so z. B. die Umsetzung des ameisensauren Ammoniaks in der Wärme in Blausäure und Wasser, die Verwandlung einiger ätherischen Oele in mit denselben polymere Verbindungen durch die Wärme; die Umwandlung mancher Säuren in mit denselben isomere, doch mit andern Eigenschaften begabte oder in polymere Säuren, wie z. B. die Umwandlung der Fumarsäure in Maleinsäure, die Umwandlung der Itaconsäure in Citraconsäure durch Destillation u. s. w. Auch durch blossen Druck können Umsetzungen angeregt werden. So wird z. B. nach *Faraday* das Elaylgas bei einem Drucke von 30 Atmosphären zu einer Flüssigkeit condensirt, welche nun aus einigen neuen, mit dem Elaylgas polymeren Verbindungen besteht. Sehr bedeutend

sind die Umwandlungen, welche durch Druck und Wärme zugleich hervorgerufen werden, auf welches Verhalten man erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden ist. *Graham* hat z. B. gezeigt, dass beim Erhitzen von 1 Volumen Schwefelsäurehydrat mit 4 Vol. Weingeist (welche vorher sorgfältig unter Vermeidung starker Erhitzung gemengt worden sind) in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre bei 140°—175° schon nach einer Stunde 2 Schichten entstehen, von welchen die obere Aether ist u. s. w. Das Licht kann ebenfalls in organischen Körpern Umsetzungen anregen, auf welches Verhalten schon in dem „Führer in die unorganische Chemie" S. 83 aufmerksam gemacht wurde.

Auch fein vertheilte oder sehr poröse Körper, wie besonders fein vertheiltes Platin und Palladium, fein poröse Kohle, Bimsstein u. s. w. können häufig solche Umsetzungen veranlassen. Diese bewirken jedoch gewöhnlich vollständige Zersetzungen. So wird z. B. durch Platinmohr der Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt.

Die hier angedeuteten Umsetzungen verschiedener organischer Verbindungen durch Körper, welche blos erregend wirken, sich selbst aber nicht verändern und auch nicht mit dem neu entstandenen Producte vereinigen, lassen sich nicht durch die in der Chemie geltenden Gesetze erklären und man hat sich schon lange Zeit umsonst bemüht, eine genügende Erklärung dieser auffallenden Erscheinungen zu geben. — *Berzelius* glaubte, dass manchen Substanzen eine besondere Kraft eigen sei, vermöge welcher dieselben Zersetzungen und Umsetzungen in andern Verbindungen hervorzurufen im Stande seien. Er nannte diese Kraft **katalytische Kraft** und die Erscheinungen derselben **Katalyse**, wodurch die hierher gehörenden Erscheinungen jedoch nicht erklärt, sondern nur benannt worden sind. — *Mitscherlich* suchte den Grund in der Eigenschaft vieler Körper, bei unmittelbarer Berührung mit anderen Substanzen in den letzteren eine Umsetzung oder Zersetzung hervorrufen zu können, und nannte deshalb diese Erscheinungen **Contactwirkungen**, wodurch aber ebenfalls keine Erklärung gegeben ist. — *Löwig* glaubt, dass verschiedene Elemente oder Verbindungen sich in einem so niedrigen Grade von polarem Zustande befinden können, dass sie diese polare Erregtheit wohl auf andere leicht veränderliche Substanzen überzutragen im Stande sind, sich aber selbst

an der Zersetzung nicht betheiligen. Sie steigern blos die Affinitäten der Bestandtheile anderer Verbindungen, veranlassen Verbindungen oder Zersetzungen, vereinigen sich aber nie mit den neu gebildeten Producten. Auch diese Erklärung ist jedoch keine genügende zu nennen und die Aufklärung dieses so sehr dunkeln Gegenstandes ist daher noch der Zukunft vorbehalten.

Bei der Umsetzung organischer Substanzen unter Mitwirkung kleiner Mengen anderer organischer Verbindungen, die selbst in Zersetzung begriffen sind, oder unter Mitwirkung niedrig organisirter lebender Wesen beobachten wir eine Reihe von Erscheinungen, welche gewöhnlich **Gährungserscheinungen** genannt werden. Diese Gährungs-Erscheinungen sind allerdings keine blossen Umsetzungen, sondern wirkliche Zersetzungen organischer Verbindungen. Sie lassen sich jedoch am zweckmässigsten hier anschliessen, da sie mit den eben behandelten Umsetzungen darin übereinkommen, dass sie erst durch andere Körper angeregt werden müssen. Während jedoch bei den obigen Erscheinungen der die Umsetzung bedingende Körper, z. B. die Schwefelsäure, welche die Umwandlung der Stärke in Zucker bewirkt, keine Veränderung erleidet, so findet bei den Processen der Gährung gerade das Gegentheil statt, indem der die Gährung hervorrufende Körper selbst in Zersetzung begriffen ist; derselbe hört sogar gewöhnlich auf zu wirken, wenn seine Zersetzung oder Auflösung vollendet ist. Die Gährung wird also durch selbst schon in Zersetzung oder Umwandlung begriffene oder wenigstens durch leicht zersetzbare Substanzen, sogenannte **Gährungserreger, Fermente**, bedingt. Diejenigen Substanzen, welche durch irgend ein Ferment zu einer Gährung angeregt werden können, nennt man **gährungsfähige Substanzen** und die bei der Gährung derselben erscheinenden Producte, die oft je nach der vorhandenen Temperatur oder der Dauer der Gährung verschieden sind, heissen **Gährungsproducte**. Die Gährung selbst wird gewöhnlich nach dem Gährungsproducte benannt. Man unterscheidet z. B. eine Milchsäuregährung, eine Buttersäuregährung, eine Bittermandelölgährung, eine Senfölgährung u. s. w.

Gewöhnlich findet man, dass jede besondere Gährung auch durch ein besonderes Ferment hervorgerufen wird, und zwar kann eine kleine Menge Ferment eine grosse Menge

der gährungsfähigen Substanz in Gährung überführen. Ist aber dann die Zersetzung des Fermentes vollendet, so hört die gährungerzeugende Kraft desselben auf. — Folgende Zusammenstellung giebt einen Ueberblick über die wichtigeren bis jetzt bekannten Erscheinungen der Gährung:

Gährungsfähiger Körper:	*Ferment:*	*Gährungsproduct:*
Fruchtzucker oder Traubenzucker	Hefe, auch Filtrat von zerstossenen Mandeln	Weingeist und Kohlensäure.
Milchzucker oder Rohrzucker	fauler Käse	Milchsäure und Mannit, auch Bernsteinsäure(?).
Cellulose	faule Kartoffeln	in Wasser lösliche Verbindungen.
Milchsäure	fauler Käse	Buttersäure.
Glycerin	Hefe	Metacetonsäure, Essigsäure und Wasser.
Weizenkleie	Lederabfälle	Metacetonsäure.
weinsaure und citronsaure Alkalien	Schimmel	essigsaure Alkalien.
essigsaure, bernsteinsaure und oxalsaure Alkalien	wässeriger Auszug von Mandelkleie	kohlensaure Alkalien.
äpfelsaure, Fumarsaure, aconitsaure und asparaginsaure Alkalien, auch Asparagin	fauler Käse	bernsteinsaure Alkalien.
Gerbstoff	Bierhefe, auch Proteinsubstanzen	Gallussäure, Zucker, später Ellagsäure.
Salicin	Emulsin	Saligenin und Zucker.
Phloridzin	Emulsin (?)	Phloretin und Zucker.
Populin	Emulsin (?)	Saligenin, Zucker und Benzoesäure.
Arbutin	Emulsin	Arctuvin und Traubenzucker.
Ericolin	Emulsin (?)	Ericinol und Zucker (?).
Rhodeoretinsäure	Emulsin	Rhodeoretinolsäure u. Zucker.
Amygdalin	Emulsin	Blausäure und Bittermandelöl, auch Zucker und Ameisensäure.
Rubian	Proteinsubstanzen	Alizarin und Zucker.
Myronsäure	Myrosin	ätherisches Senföl.
fette Oele	Proteinsubstanzen	ranzige Oele.
Harnstoff	Blasenschleim	kohlensaures Ammoniak.

Gährungsfähige Körper:	*Ferment:*	*Gährungsproduct:*
Galle	Gallenblasenschleim	Taurin, Choloidinsäure, Ammoniak.
Taurin	Gallenblasenschleim nebst zweifach kohlensaurem Natron	schweflige Säure, Ammoniak und Aldehyd, welch' letzteres sich zu Essigsäure oxidirt.
Hippursäure	Proteinsubstanzen	Glycocoll und Benzoesäure.
Glycocoll	Proteinsubstanzen	kohlensaures Ammoniak und andere Producte.
Leucin	faules Fibrin	baldriansaures Ammoniak.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sind die Fermente stickstoffhaltige Verbindungen, welche äusserst complicirt zusammengesetzt und sehr leicht zersetzbar sind. Diese können also die verschiedenen Gährungserscheinungen doch nur unter gewissen **Bedingungen** hervorrufen und letztere sind:

1. Die gährungsfähige Substanz.
2. Das Ferment.
3. Wasser.
4. Atmosphärische Luft.
5. Eine geeignete Temperatur.

Dass die Gährung nur eintreten kann, wenn eine **gährungsfähige Substanz** und ein **Ferment** vorhanden sind, versteht sich von selbst, doch eben so unentbehrlich ist hierbei das **Wasser**, indem eine vollkommen trockene Substanz nie in Gährung übergehen kann; dieselbe muss entweder mit Wasser durchtränkt oder in Wasser suspendirt oder gelöst sein. — Die **atmosphärische Luft** wirkt besonders in der Weise bedingend auf die Gährung ein, als ihr Zutritt in den meisten Fällen nothwendig ist, um dieselbe einzuleiten. Befindet sich aber einmal eine Substanz in Gährung, dann kann die Luft abgehalten werden, ohne dass deshalb die Gährung unterdrückt, sondern gewöhnlich nur etwas verlangsamt wird. Oft muss man sogar während einer Gährung den Zutritt der atmosphärischen Luft verhindern oder wenigstens beschränken, indem sich sonst die Gährungsproducte oxydiren und auf diese Weise eine weitere Zersetzung erleiden, wobei Gährung und Oxydation combinirt sind. Solche Zersetzun-

gen, bei welchen eine mit Oxydation verbundene Gährung beobachtet wird, nennt man häufig **Verwesung.** Erfolgt die Verwesung nur bei beschränktem Luftzutritt und durch sehr langsam fortschreitende Gährung, so treten Zersetzungen ein, welche man zuweilen **Vermoderung** nennt. — Eine Verwesung erleiden z. B. die im Herbste abfallenden Blätter der Bäume, indem sie allmälig durch die äussern Einflüsse, namentlich durch Sonne, Regen, Sauerstoff der Luft, Temperaturwechsel etc. in humusartige Substanzen übergehen. — Eine Vermoderung beobachtet man besonders, wenn z. B. frisches, noch feuchtes Holz in Gebäuden theilweise eingemauert wird, so dass es nur stellenweise und mit wenig Luft in Berührung kommt. — Eine geeignete Temperatur ist endlich für die Gährung sehr wichtig. Einige Gährungen sind sogar an eine bestimmte Temperatur gebunden, so dass ein und derselbe Körper, z. B. die Zuckerarten, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Gährungsproducte liefern. Die zur Gährung geeignetste Temperatur liegt gewöhnlich zwischen 20—40°; dagegen wird die Gährung sowohl bei einer unter 0° liegenden Kälte, als auch bei längerem Sieden unterdrückt oder wenigstens gehemmt.

Fehlt die eine oder andere der eben erwähnten Bedingungen, so kann die Gährung nicht erfolgen. Ausserdem giebt es aber eine ziemliche Anzahl chemischer Verbindungen, z. B. Chlor, arsenige Säure, Metallsalze, Alaun, ätherische Oele u. s. w., welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, die Gährung theils zu hemmen, theils gänzlich zu unterdrücken. Solche Substanzen nennt man fäulnisswidrige, auch antiseptische. Ihre Wirkung beruht in verschiedenen Verhältnissen, indem sie entweder die gährungsfähige Substanz verändern oder sich mit derselben zu einer nicht gährungsfähigen neuen Verbindung vereinigen, oder indem sie das Ferment gänzlich zerstören oder wenigstens seine gährungserregende Kraft vernichten, oder indem sie den Zutritt der Luft beschränken oder der Substanz das zur Gährung erforderliche Wasser entziehen.

Als etwas abweichend von den Gährungserscheinungen betrachtet man die **Erscheinungen der Fäulniss**; doch ist die Fäulniss nichts anderes als ein Gährungsprocess, bei welchem als Hauptproducte besonders übelriechende Gase und zwar Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas (ausserdem auch die zwei geruch-

losen Gase, Kohlensäure und Wasserstoff, welche sich auch bei den wirklichen Gährungen zuweilen entwickeln) gebildet werden. — *Liebig* nennt jeden Zersetzungsprocess Fäulnissprocess, welcher in einem Theile eines organischen Körpers durch eine äussere Ursache beginnt und sich ohne weitere Mitwirkung der ursprünglichen Ursache durch die ganze Masse desselben fortsetzt. Gährung ist nach *Liebig* die Zersetzung, welche stickstofffreie und stickstoffhaltige Körper, die für sich der Fäulniss nicht fähig sind, in Berührung mit faulenden Körpern, den Fermenten, zeigen. Fäulnissfähig sind besonders die durch einen kleinen Schwefel- und Phosphorgehalt ausgezeichneten Proteinsubstanzen, wie Eiweis, Casein, Fibrin u. s. w.

Die Umsetzungen oder Zersetzungen der organischen Verbindungen durch den Process der Gährung oder Fäulniss sind für den Chemiker und Naturforscher von um so höherem Interesse, als durch sie der zum Belebtsein der Erdoberfläche nothwendige Stoffwechsel in der Natur bedingt und ermöglicht wird. — Würden die organischen Bestandtheile abgestorbener Pflanzen oder todter Thiere nicht wieder durch Gährung oder Fäulniss in einfachere, besonders zum Leben der Pflanzen und niedrigen Thiere taugliche Producte zerfallen, so könnte die Natur unmöglich immer neues Leben zeigen, sondern sie wäre in kurzer Zeit erschöpft. Durch Vermittelung dieser Processe aber werden die Elemente der organischen Verbindungen in beständiger Bewegung erhalten, und so lange die Erde besteht und noch bestehen wird, dienen immer dieselben Elemente zur Belebung derselben; denn wenn die lebenden Organismen absterben, so zerfallen die in ihnen enthaltenen organischen Verbindungen, indem die Elemente derselben sich durch die Processe der Verwesung, Fäulniss und Gährung zu neuen einfacheren Producten umsetzen, welche fähig sind, neuem Leben als Nahrung zu dienen (siehe S. 26).

Die Gährungsprocesse sind einfach und leicht begreiflich, so lange wir dieselben nur oberflächlich betrachten. Versuchen wir aber, Rechenschaft über die Art und Weise der Wirkung des die Gährung erregenden Fermentes abzulegen, so erscheinen sie uns dunkel und räthselhaft. Dennoch fehlt es nicht an vielfachen Versuchen hierzu und diesen verdanken die verschiedenen **Gährungstheorien** ihre Entstehung.

Schon oben S. 30 wurden die von *Berzelius*, *Mitscherlich* und *Löwig* aufgestellten Ansichten zur Erklärung der Erscheinungen mitgetheilt, die bei der Umsetzung organischer Substanzen unter Mitwirkung kleiner Mengen unorganischer oder organischer Verbindungen, welche jedoch selbst an der Zersetzung keinen Antheil nehmen, beobachtet werden. Dieselben Ansichten machen die genannten Chemiker nun auch zur Erklärung der Gährungsprocesse geltend und somit ist nach *Berzelius* die gährungserregende Fähigkeit des Fermentes eine Katalyse, nach *Mitscherlich* ist sie dagegen eine Wirkung durch Contact und nach *Löwig* eine Wirkung durch polare Erregung. Dass hierdurch keine genügende Erklärung gegeben wird, wurde schon oben S. 31 angedeutet. Ausser diesen sind nun besonders zwei verschiedene Gährungstheorien aufgestellt worden, von welchen aber keine von beiden ihre Aufgabe vollständig zu erfüllen im Stande ist. Sie beruhen in Folgendem:

Nach der einen, besonders von *Schwann* vertheidigten Theorie sind Gährung und Fäulniss durch die Entwicklung lebender Wesen bedingt und zwar die Gährung durch die sogenannten Gährungspilze, die Fäulniss durch Infusorien. Diese Theorie ist zu einseitig, indem man besonders in neuester Zeit Gährungen kennen gelernt hat, wobei keine Mitwirkung lebender Wesen wahrgenommen werden konnte. Ueberdies ist durch Versuche wahrscheinlich gemacht worden, dass auch in den Fällen, wo wirklich lebende Wesen in einer gährenden Flüssigkeit vorkommen, dieselben doch nicht die Gährung einzig und allein bedingen. — In neuerer Zeit hat zwar *Blondeau* behauptet, dass jede Art von Gährung auf der Entwicklung gewisser Pilze beruhe. Nach ihm wird z. B. die Alkoholgährung durch *Torvula cerevisiae*, die Milchsäuregährung durch *Penicillium glaucum*, die Fettgährung (Umwandlung von Proteinsubstanzen in Fett) ebenfalls durch *Penicillium glaucum*, sowie auch durch *Torvula viridis*, die Essigsäuregährung durch *Torvula aceti* etc. hervorgerufen. So lange aber diese Behauptung nicht durch Beobachtungen bei allen bis jetzt bekannten Gährungen bestätigt ist und so lange nicht mit voller Gewissheit nachgewiesen werden kann, dass durch die Entwicklung der lebenden Wesen die Gährung bedingt wird, ist die Richtigkeit dieser Theorie zu bezweifeln, besonders da sie vor der

Hand nur diejenigen Gährungen zu erklären im Stande ist, bei welchen lebende Wesen entdeckt werden konnten. — Die Vertheidiger dieser Theorie sind aber selbst wieder über die Art und Weise der Entstehung der Gährungspilze und Infusorien verschiedener Ansicht, indem nach den Einen diese niedrigen Organismen durch *Generatio aequivoca* entstehen können, während nach den Andern ihr Auftreten dadurch zu erklären ist, dass die unendlich kleinen Keime derselben zu Milliarden in der atmosphärischen Luft enthalten sind und sich entwickeln, sobald sie in die hierzu günstigen Verhältnisse gelangen. — Auch diese alte Streitfrage ist noch nicht entschieden.

Die zweite Gährungstheorie verdanken wir *Liebig*. *Liebig* betrachtet die Gährungen als gewöhnliche Zersetzungserscheinungen, die selbst in der unorganischen Chemie Analogien finden. Wenn man in der unorganischen Chemie beobachtet, dass kleine Mengen von in Silber enthaltenem Golde sich mit dem Silber in reiner Salpetersäure auflösen können, während sonst das reine Gold in Salpetersäure unlöslich ist; wenn man ferner beobachtet, dass Silberoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung gebracht seinen Sauerstoff verliert und sich zu metallischem Silber reducirt, nur weil das Wasserstoffsuperoxyd in Zersetzung begriffen ist u. s. w.: so wird man wie von selbst zu der Ansicht geleitet, dass in Zersetzung begriffene Substanzen im Stande sind, bei andern leicht zersetzbaren Substanzen eine Störung des Gleichgewichtes hervorzurufen, dieselben gleichsam anzustecken und ebenfalls zur Zersetzung hinzureissen. So fasst *Liebig* die Erscheinungen der Gährung auf. Die sogenannten Fermente sind Stoffe, die selbst in einer Zersetzung begriffen sind; sie wirken ansteckend, Zersetzung erregend auf andere Substanzen ein und bedingen somit die Erscheinungen, welche wir Gährung nennen. Gegen diese Ansicht spricht jedoch hauptsächlich der Umstand, dass ein und dasselbe Ferment nicht alle gährungsfähigen Substanzen in Gährung überführen, zur Gährung anregen kann, wie man doch annehmen muss, wenn man glaubt, dass die Gährung durch blosse Erregung erfolgt. Nicht zu läugnen ist aber, dass die Gährungstheorie von *Liebig* am ehesten dazu geeignet ist, diese Erscheinungen einigermaassen zu erklären.

Zersetzungen.

Die organischen Verbindungen erleiden leicht unter den verschiedensten Einflüssen und unter Mitwirkung der verschiedensten Agentien Zersetzungen, und zwar zerfallen sie entweder hierbei nur in ihre näheren Bestandtheile, wodurch die sogenannten **Zersetzungseducte** zum Vorschein kommen, oder sie werden zu vollkommen neuen Substanzen, zu den sogenannten **Zersetzungsproducten** zersetzt. — Betrachten wir z. B. das Salicin als eine Verbindung von Zucker mit Saligenin und behandeln wir dasselbe mit Säuren, so beobachten wir, dass es in diese beiden Substanzen zerfällt, und in diesem Falle sind daher Zucker und Saligenin blosse Zersetzungseducte des Salicins; oder huldigen wir der Ansicht, dass der Alkohol Aethyloxydhydrat sei, so sind Aether (Aethyloxyd) und Wasser bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Alkohol die Zersetzungseducte desselben etc. Wenn wir dagegen z. B. die Citronsäure der Destillation unterwerfen, so bilden sich verschiedene Zersetzungsproducte, worunter sich besonders Aceton, Itaconsäure, Citraconsäure und brenzliche Producte befinden. Diese sind nicht als Educte zu betrachten, indem sie nicht schon ursprünglich als nähere Bestandtheile in der Citronsäure enthalten waren, sondern sich erst durch den Einfluss der Wärme aus den Bestandtheilen derselben gebildet haben.

Um eine organische Verbindung genau und allseitig kennen zu lernen, um besonders die Constitution derselben zu erfahren, ist es eine unerlässliche Bedingung, die Zersetzungen, welche dieselbe bei der Einwirkung der verschiedenen Agentien erleidet und die Producte, welche hierbei entstehen, einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Dieser Weg ist oftmals der einzige, auf welchem es uns gelingt, Aufschluss über die Constitution organischer Stoffe zu erlangen. Wir finden hierbei im Allgemeinen, dass organische Verbindungen von einfacher Zusammensetzung nur wenige Verbindungen höherer und höchster Ordnung, dagegen um so mehr und um so verschiedenartigere Zersetzungsproducte liefern, je complicirter überhaupt ihre Zusammensetzung ist. Wir können daher von den Zersetzungsproducten oft mit vieler Bestimmtheit auf die Constitution der Verbindung, welche dieselben geliefert hat, schliessen.

Von grosser Wichtigkeit ist es ferner, dass analog zusammengesetzte Körper bei gleicher Behandlung auch stets analoge Zersetzungsproducte geben. Hierdurch wird es uns möglich, theils die vielen organischen Verbindungen, deren Constitution uns zu ergründen noch nicht gelungen ist, zu natürlichen Gruppen zu vereinigen, theils über die Stellung, welche eine einzelne Verbindung im Vergleiche zu den Gruppen der übrigen, besonders in zweifelhaften Fällen einnimmt, mit Sicherheit zu entscheiden, indem wir dieselbe den Gliedern derjenigen Gruppe oder homologen Reihe anschliessen, mit welchen sie sich bei ihren Zersetzungen gleich oder analog verhält. So weiss man z. B., dass alle wirklichen Fette bei der trockenen Destillation neben vielen andern Producten stets einen äusserst reizend riechenden Körper, das sogenannte Acrolein liefern; entdeckt man nun eine neue Substanz, welche bei der trockenen Destillation ebenfalls Acrolein giebt, so schliessen wir, dass auch diese Substanz ein Fett oder, genauer ausgedrückt, eine Glycyloxydverbindung sei.

Indem wir die natürlich vorkommenden Substanzen in unseren Laboratorien den verschiedensten Zersetzungen unterwerfen, finden wir endlich hierin eine wichtige und unerschöpfliche Quelle zur Darstellung und Bildung neuer Verbindungen.

Die wichtigsten Agentien, deren wir uns zur Zersetzung organischer Substanzen bedienen, sind nun folgende:

Die Wärme

ist das wichtigste aller Agentien. Bei der Untersuchung einer jeden Substanz prüft man daher zunächst ihr Verhalten in höherer Temperatur und beobachtet, ob sie ohne Zersetzung flüchtig oder ob sie nicht flüchtig sei. (Siehe „Führer in die unorganische Chemie“, S. 73.) — Die flüchtigen organischen Verbindungen werden auf die Weise höheren Temperaturen ausgesetzt, dass man ihre Dämpfe durch gewöhnlich mit Bimssteinstücken gefüllte Röhren leitet, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt worden sind. Die nicht flüchtigen organischen Verbindungen werden in gewöhnlichen Destillationsapparaten erhitzt, wenn man die Producte beobachten will, welche dieselben bei ihrer Zersetzung durch die Wärme liefern. — Die letztere Operation, wo nicht flüchtige

Substanzen in Destillationsapparaten, also bei Abschluss der Luft erhitzt und zerstört werden, nennt man **trockene Destillation**. Es ist dies ein Verfahren, welches sowohl für die Chemie, wie für die Technik von grosser Wichtigkeit ist. Durch die trockene Destillation verschiedener nicht flüchtiger organischer Verbindungen erhalten wir stets wieder neue und zwar theils gasförmige, theils flüchtige, theils auch feste Substanzen, alles sogenannte Producte der trockenen Destillation, durch welche die Zahl der organischen Verbindungen wesentlich vermehrt wird. In der Technik aber gewinnt man durch trockene Destillation von Steinkohlen, Harzen, Oelen u. s. w. das zur Beleuchtung dienende Leuchtgas; man benutzt die trockene Destillation, um aus dem Holze Essigsäure, Holzgeist und andere Producte zu gewinnen u. s. w.

Alle organischen Verbindungen werden in höherer Temperatur zerstört, doch ist bei den verschiedenen Verbindungen der Grad der Hitze, bei welchem die Zersetzung eintritt, ein sehr verschiedener und im Allgemeinen kann man annehmen, dass die einfacher constituirten Verbindungen eine höhere Temperatur zu ihrer Zersetzung verlangen, als die complicirteren, obschon hiervon zahlreiche Ausnahmen stattfinden. Die Producte der trockenen Destillation sind sehr verschieden und werden wie die Zersetzbarkeit auch grösstentheils durch die Constitution der zu zerstörenden Substanz bedingt. Je complicirter die Substanz zusammengesetzt ist, desto mannigfaltiger und complicirter sind auch die Producte, welche sie bei der trockenen Destillation liefert. Indem die Wärme auf die organischen Verbindungen zerstörend einwirkt, wirkt dieselbe hauptsächlich in der Weise, dass sie sucht die ursprünglichen Verwandtschaften der in denselben enthaltenen Elemente zu erregen, wobei sich dieselben zu einfacheren, mehr den Gesetzen der electro-chemischen Theorie entsprechenden Verbindungen vereinigen. Der Wasserstoff und der Kohlenstoff suchen den Sauerstoff der organischen Verbindung auf und bilden Kohlensäure und Wasser oder einfache organische sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. Wenn aller Sauerstoff der organischen Substanz auf diese Weise verbraucht worden ist, dann treten Kohlenstoff und Wasserstoff derselben selbst zusammen und bilden die zahlreichen Kohlenwasserstoffe, die, je nachdem sie weniger

oder mehr Aequivalente von ihren Bestandtheilen enthalten, gasförmig, flüssig oder fest sind. Ist aller Wasserstoff verbraucht, so bleibt als Rückstand der trockenen Destillation der in organischen Verbindungen gewöhnlich in grossem Ueberschusse vorhandene Kohlenstoff, und dieser besitzt noch die Form der ursprünglich angewandten Substanz (Holzkohle), sobald letztere bei der trockenen Destillation nicht schmilzt.

Enthalten die organischen Verbindungen neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch Stickstoff, so befindet sich unter den Producten der trockenen Destillation stets Ammoniak und in vielen Fällen auch mit dem Ammoniak verwandte organische Basen. Die hierbei zurückbleibende Kohle enthält merkwürdiger Weise stets eine nicht unbedeutende Menge von Stickstoff, welcher selbst durch die höchste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. Eine solche stickstoffhaltige Kohle, Thierkohle, ist besonders durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, Riechstoffe und Farbstoffe aus wässerigen Auflösungen auszufüllen, und wird deshalb sehr häufig zum Entfärben verschiedener Pflanzensäfte (Runkelrübensaft) benutzt. Ihres Stickstoffgehaltes wegen dient sie auch zur Darstellung von Cyanverbindungen (Blutlaugensalz).

Licht und Electricität.

Die Einwirkung dieser beiden Agentien auf chemische Verbindungen überhaupt ist in dem „Führer in die unorganische Chemie", S. 79—94, ausführlich besprochen worden, und deshalb wären Erörterungen hierüber blosse Wiederholungen.

Combustoren (Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel).

Die Combustoren wirken theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils unter Mitwirkung von Wärme sehr energisch auf die organischen Verbindungen ein, indem sie sich entweder mit denselben zu den Verbrennungsproducten der unorganischen Chemie entsprechenden Verbindungen vereinigen, oder indem sie denselben Wasserstoff entziehen und zugleich die Stelle derselben einnehmen, somit Substitutionsproducte bilden (siehe S. 10), oder endlich, indem sie die organischen Verbindungen ganz zerstören und neue Zersetzungsproducte daraus abscheiden.

Der **Sauerstoff** wirkt gewöhnlich erst in höherer Temperatur oder unter Mitwirkung des Lichtes, indem er die organischen Substanzen oxydirt. Erhitzt man eine organische Verbindung bei Zutritt der Luft, so nimmt sie aus derselben Sauerstoff auf und entzündet sich in vielen Fällen. Ist hierbei der Luftzutritt stark genug, so verbrennt sie vollständig zu Wasser und zu Kohlensäure. Selten sind die Fälle, wo man bei der Einwirkung des Sauerstoffes substitutionsähnliche Erscheinungen beobachten kann. So kann z. B. die Umwandlung des Alkohols $= C^4\ H^6\ O^2$ in Essigsäurehydrat $= C^4\ H^4\ O^4$ als eine Art von Substitutionserscheinung betrachtet werden, indem aus dem Alkohol 2 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden werden, dafür aber zwei Aequivalente Sauerstoff hinzutreten.

Chlor, Brom und **Jod** wirken ähnlich wie der Sauerstoff. (Sie sind besonders ausgezeichnet durch ihr Vermögen, Substitutionen zu bewirken. Siehe S. 12). Die kräftigsten Einwirkungen äussert das Chlor, die schwächsten gewöhnlich das Jod. Interessant ist, dass die Einwirkungen besonders durch die Lichtstrahlen hervorgerufen werden.

Schwefel wirkt ebenfalls ähnlich ein, doch noch schwächer als die eben erwähnten Combustoren; doch auch der Schwefel bildet Substitutionsproducte besonders unter Mitwirkung der Wärme. Erhitzt man z. B. Terpentinöl $= C^{10}\ H^8$ lange Zeit mit Schwefel, so entweicht Schwefelwasserstoffgas und es bildet sich eine Verbindung $= C^{10}\ H^6\ S^2$.

Säuren.

Die Einwirkung der Säuren auf die organischen Verbindungen ist sehr verschieden, je nachdem die Säuren leichter oder weniger leicht Sauerstoff abgeben.

Salpetersäure, Salpetersäure und **Schwefelsäure, Chlorsäure** (chlorsaures Kali und Salzsäure), **Jodsäure, Chromsäure** (chromsaures Kali und Schwefelsäure) wirken sehr energisch auf die organischen Substanzen ein und zersetzen dieselben meistens in einfache sauerstoffreiche Säuren. So wird der Zucker durch Salpetersäure erst zu Zuckersäure, später zu Oxalsäure oxydirt. Die Stearinsäure oder die Oleinsäure wird, je nach der Dauer der Einwirkung von Salpetersäure, in Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure

und zuletzt in Bernsteinsäure umgewandelt u. s. w. Sehr stark oxydirend wirken Chlorsäure und Chromsäure auf die organischen Substanzen ein; so geht z. B. das Kartoffelfuselöl beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (die Schwefelsäure dient dazu, um die Chromsäure aus dem chromsauren Kali abzuscheiden) in Baldriansäure über; auch die Proteinsubstanzen geben bei der Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine ganze Reihe neuer Säuren. Aether mit reiner Chromsäure in Berührung gebracht oxydirt sich so heftig, dass er sich entzündet. Aehnlich wie diese Säuren wirken auch Gemenge von **Braunstein** oder **Bleisuperoxyd** mit **Schwefelsäure** auf die organischen Verbindungen ein.

Von grossem Interesse ist es, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Verbindungen zuweilen auch Substitutionsproducte entstehen, in welchen je 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. NO^4 (sogenannte Untersalpetersäure) vertreten ist (siehe hierüber S. 13). Besonders leicht erfolgen solche Substitutionen, wenn man Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure anwendet; so werden z. B. hierdurch die Baumwolle in Schiessbaumwolle, das Oelsüss in Glonoin, der Mannazucker in Nitromannit u. s. w. umgewandelt, in welchen Verbindungen stets ein Theil der Wasserstoffaequivalente der ursprünglich angewandten Substanz durch gleich viele Aequivalente von Untersalpetersäure (NO^4) substituirt ist. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird nämlich die Einwirkung der Salpetersäure bedeutend verstärkt, da der letzteren durch die Schwefelsäure das Hydratwasser entzogen wird.

Schwefelsäure wirkt sehr verschieden auf die organischen Verbindungen ein; sehr viele derselben zersetzt sie entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen in der Weise, dass sie, vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, aus der organischen Substanz Wasserstoff und Sauerstoffaequivalente in dem Verhältnisse ausscheidet, dass sie zusammen gerade Wasser bilden, mit welchem sich dann die Schwefelsäure vereinigt. Hierdurch entstehen kohlenstoffreichere Verbindungen, welche meistens eine braune oder schwarze Farbe besitzen. Im gewöhnlichen Leben sagt man daher, die Schwefelsäure verkohle die organischen Substanzen, wie z. B. Holz, Zucker, Stärke u. s. w.

Mit vielen organischen Körpern kann sich ferner die Schwefelsäure zu salzartigen Verbindungen vereinigen. Besonders zeichnet sie sich aber durch ihr Vermögen aus, mit denselben gepaarte Säuren zu bilden, welche in ihren sauren Eigenschaften mit der reinen Schwefelsäure oftmals rivalisiren, in welchen jedoch die Schwefelsäure nicht die gewöhnlichen Reactionen mehr giebt, wie dies z. B. bei der Aetherschwefelsäure der Fall ist. (Siehe gepaarte Verbindungen S. 15).

Die Schwefelsäure scheint auch zu Substitutionen Veranlassung geben zu können. Sie wird nämlich bei der Einwirkung auf verschiedene organische Substanzen zu schwefliger Säure reducirt und es ist durch mehrere Chemiker wahrscheinlich gemacht worden, dass Aequivalente von auf diese Weise gebildeter schwefliger Säure (SO^2) für Wasserstoffaequivalente in eine Verbindung mit eintreten können.

Die Schwefelsäure besitzt endlich noch die interessante Eigenschaft, selbst im sehr verdünnten Zustande Umsetzungen zu veranlassen. Sie wandelt in der Siedhitze Stärke in Dextrin um (siehe S. 28); sie zersetzt das Rubian zu Zucker und zu Alizarin u. s. w.

Analog wie die Schwefelsäure wirkt in vielen Beziehungen die wasserfreie Phosphorsäure; diese entzieht ebenfalls den organischen Substanzen die Bestandtheile von Wasser, sie kann mit denselben auch gepaarte Verbindungen bilden, doch giebt sie nicht, wie die Schwefelsäure, Sauerstoff an die organischen Verbindungen ab.

Basen.

Von den Basen sind es hauptsächlich nur die Alkalien (Kali, Natron, Baryt, Kalk), welche zersetzend auf organische Verbindungen einwirken. Ihre Einwirkung ist eine sehr verschiedenartige.

Besonders interessant ist, dass sie oft als indirecte Oxydationsmittel wirken, indem sie verschiedene Substanzen dazu veranlassen, Sauerstoff aufzunehmen, sich in Säuren umzuwandeln und dann mit dem wirkenden Alkali in Verbindung zu treten. Viele salzartige Verbindungen werden ferner durch die Alkalien zerlegt in eine Säure, die sich mit dem Alkali vereinigt, während die Basis frei wird. Andere besonders zusammengesetzte Verbindungen zerfallen bei Behandlung mit

den Alkalien in neue Producte; so wird beim Kochen mit Aetzkali der Leim zu Glycocoll und zu Leucin, das Kreatin zu Sarkosin zerlegt u. s. w.

Ammoniak wirkt nur in seltneren Fällen in ähnlicher Weise wie die Alkalien auf die organischen Verbindungen ein; dagegen vereinigt es sich mit den meisten derselben auf die mannigfachste Weise zu neuen stickstoffhaltigen Producten, und dient besonders dazu, um aus einfacheren Verbindungen complicirtere auf künstliche Weise darzustellen.

Salze.

Auch salzartige Verbindungen wirken oft zersetzend auf organische Substanzen ein; so ist besonders in dieser Beziehung hervorzuheben das schwefligsaure Ammoniak, welches gleich dem reinen Ammoniak allerdings, indem es organische Körper zersetzt, zugleich gewöhnlich auch mit den neuen Producten complicirter zusammengesetzte Verbindungen bildet.

Die chemischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen überhaupt sind in der Einleitung zu dem „Führer in die unorganische Chemie" ausführlich besprochen worden (Seite 57 bis 69). — Die organischen Verbindungen sind gleich den unorganischen entweder Säuren, Basen oder indifferente Substanzen. Indem sich eine Säure mit einer indifferenten Substanz paart, entsteht die gepaarte Säure; paaren sich zwei Säuren zusammen, so entsteht eine Doppelsäure. Paart sich eine Basis mit einem indifferenten Körper, so entsteht eine gepaarte Basis. Vereinigen sich Säuren mit Basen, so entstehen die Salze. Das Nähere über die chemischen Charaktere und die chemischen Verhältnisse der besser charakterisirten Gruppen der organischen Körper werden wir im speciellen Theile an den geeigneten Stellen erwähnen, indem es dort mehr zur Verständigung beitragen kann, als hier.

den Alkalien in neue Producte; so wird beim Kochen mit Aetzkali der Leim zu Glycocoll und zu Leucin, das Kreatin zu Sarkosin zerlegt u. s. w.

Ammoniak wirkt nur in selteneren Fällen in ähnlicher Weise wie die Alkalien auf die organischen Verbindungen ein; dagegen vereinigt es sich mit den meisten derselben auf die mannigfachste Weise zu neuen stickstoffhaltigen Producten, und dient besonders dazu, um aus einfacheren Verbindungen complicirtere auf künstliche Weise darzustellen.

Salze.

Auch salzartige Verbindungen wirken oft zersetzend auf organische Substanzen ein; so ist besonders in dieser Beziehung hervorzuheben das **schwefligsaure Ammoniak**, welches gleich dem reinen Ammoniak allerdings, indem es organische Körper zersetzt, zugleich sehr häufig mit den neuen Producten complicirter zusammengesetzte Verbindungen bildet.

Die chemischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen überhaupt sind in der Einleitung zu dem „Führer in die unorganische Chemie" ausführlich besprochen worden (Seite 57 bis 69). — Die organischen Verbindungen sind gleich den unorganischen entweder Säuren, Basen oder indifferente Substanzen. Indem sich eine Säure mit einer indifferenten Substanz paart, entsteht die **gepaarte Säure**; paaren sich zwei Säuren zusammen, so entsteht eine **Doppelsäure**. Paart sich eine Basis mit einem indifferenten Körper, so entsteht eine **gepaarte Basis**. Vereinigen sich Säuren mit Basen, so entstehen die **Salze**. Das Nähere über die chemischen Charaktere und die chemischen Verhältnisse der besser charakterisirten Gruppen der organischen Körper werden wir im speciellen Theile an den geeigneten Stellen erwähnen, indem es dort mehr zur Verständigung beitragen kann als hier.

DIE ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

[illegible]

[illegible] als [illegible] Radicale oder [illegible] Elemente betrachtet. Sie sind passende Uebergangsglieder von den unorganischen Elementen zu den organischen Verbindungen. — Einige Chemiker nennen sie [illegible]

[illegible]

VERBINDUNGEN von KOHLENSTOFF und STICKSTOFF.

Die zwei Elemente Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich direct nicht mit einander vereinigen, dagegen können auf indirectem Wege verschiedene Verbindungen derselben erhalten werden, von welchen jedoch nur zwei mit Bestimmtheit bekannt sind:

1. Das Cyan = C^2N
2. Das Mellan = C^6N^4

Diese zwei Verbindungen spielen im Verhältnisse zu den andern Körpern ganz die Rolle von Elementen und werden deshalb als eigenthümliche Radicale oder zusammengesetzte Elemente betrachtet. Sie sind passende Uebergangsglieder von den unorganischen Elementen zu den organischen Verbindungen. — Einige Chemiker nennen sie **Kohlenstickstoffradicale**, auch **Azocarbonyle**.

Cyan = Cy = C^2N.

(*Cyanogen.*)

Aequivalent = 26. Spec. Gew. des Cyangases = 1,180.
" " des flüssigen Cyan bei 17° = 0,866.

Wurde von *Gay-Lussac* entdeckt.

Vorkommen und Bildung: Freies Cyan findet sich in der Natur nirgends. Das Vorkommen von Cyanverbindungen ist zweifelhaft und es sind die Meinungen der Chemiker hierüber getheilt. Das Cyan kann sich unter sehr verschiedenen Verhältnissen bilden, doch bildet es sich nie frei, sondern stets nur in Verbindung mit andern Körpern, besonders mit Metallen. Leitet man einen glühend heissen Strom von Stickstoffgas über ein inniges glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, so entsteht Cyankalium in grosser Menge; glüht man organische stickstoffhaltige, besonders thierische Substanzen, wie Haut, Blut, Fleisch etc., oder die Kohle derselben mit kohlensaurem Kali, so bildet sich ebenfalls Cyan-

kalium; bringt man Ammoniakgas mit glühender Kohle in Berührung, so wird das sogenannte Cyanammonium gebildet; bei der Zersetzung sehr vieler organischer stickstoffhaltiger Substanzen, theils durch die Wärme, theils durch oxydirende Stoffe, treten als Zersetzungsproducte Cyanverbindungen auf u. s. w.

Darstellung: Das reine Cyan wird durch Erhitzen von trockenem Cyanquecksilber oder Cyansilber in einem Gasentwicklungsapparate erhalten. Beim Erhitzen zerfallen nämlich diese Cyanmetalle in ihre Bestandtheile; doch ist diese Zersetzung nie vollständig, indem stets ein Theil des Cyans in einer andern Form als Paracyan zurückbleibt (siehe Umsetzungen des Cyans). Mit etwas Stickstoffgas vermengt, kann das Cyan auch durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 3 Theilen Sublimat mit 2 Theilen entwässertem gelbem Blutlaugensalz dargestellt werden.

Eigenschaften: Das Cyan erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als ein farbloses Gas, welches sowohl von Wasser, Alkohol als auch von Aether absorbirt wird und deshalb nur über Quecksilber aufgefangen werden kann. 1 Maass Wasser absorbirt $4\frac{1}{2}$ Maass, 1 Maass Alkohol 23 Maass und 1 Maass Aether 5 Maass Cyangas. Bei -28^0 oder bei einem Drucke von ungefähr 4 Atmosphären verdichtet sich das Cyangas zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei sehr starker Abkühlung zu festem Cyan von strahlig krystallinischem Ansehen erstarrt. Das Cyangas ist leicht entzündlich und verbrennt mit schöner roth-violetter Flamme zu Kohlensäure und Stickstoffgas.

Physiologisches Verhalten: Das Cyangas lässt sich im reinen Zustande nicht einathmen und wirkt äusserst giftig; selbst mit sehr viel atmosphärischer Luft gemengt ist es durch einen eigenthümlichen stechenden, besonders die Augen und die Nasenschleimhaut stark reizenden Geruch ausgezeichnet.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Cyan kann im trockenen Zustande eine heftige Glühhitze ohne Zersetzung ertragen. Electrische Funken, welche man anhaltend durch das Cyangas schlagen lässt, zersetzen dasselbe in Kohlenstoff, der sich ausscheidet, und in Stickstoffgas. Ein Gemenge von Cyangas und Sauerstoffgas verbrennt mit heftigem Knall, wenn man es mit einem brennenden Körper in Berührung bringt oder wenn man einen electrischen Funken durchschlagen lässt. Von grosser Wichtigkeit sind die Zersetzungen, welche das Cyan erleidet, wenn es einige Zeit mit Wasser oder Alkohol in Berührung bleibt. Die Lösungen des Cyans in Wasser oder Alkohol halten sich nämlich nur kurze Zeit unzersetzt, sie färben

sich bald braun und es scheiden sich theils neue Substanzen aus, theils sind in der Lösung neue Körper enthalten. Als Producte dieser Zersetzungen giebt man gewöhnlich an: Paracyan, Azulmsäure, Cyansäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff. Hier heben wir besonders hervor das **Paracyan**, welches stets als Zersetzungsproduct des Cyans oder vieler Verbindungen desselben auftritt und mit dem Cyan dieselbe procentische Zusammensetzung gemein hat, doch wahrscheinlich polymer damit ist. Seine Formel ist nach *Johnston* = C^8N^4. Man erhält das Paracyan ebenfalls, wenn man die braune Substanz, welche sich bei der Zersetzung der Blausäure (siehe diese) ausscheidet, erhitzt, wobei dasselbe unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure zurückbleibt. Es bildet sich ferner, wenn man Chlorgas auf Cyankalium einwirken lässt (siehe Zersetzungen des Cyankaliums). Rein erhält man das Paracyan nach *Thaulow*, wenn man Cyansilber erhitzt, bis kein Cyangas mehr entweicht; es bleibt hierbei ein metallglänzender graulich-weisser Rückstand von Paracyansilber. Dieser wird mit Quecksilber, womit er sich merkwürdiger Weise leicht amalgamiren lässt, zusammengebracht und das erhaltene Amalgam mit verdünnter Salpetersäure digerirt, wobei sich Silber und Quecksilber auflösen, während reines Paracyan als braunschwarzes, geruch- und geschmackloses, weder schmelzbares noch flüchtiges, in Wasser und Alkohol unauflösliches Pulver zurückbleibt. Bei Zutritt der Luft erhitzt ist es nur schwer verbrennbar, in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich selbst in der Kälte leicht und ohne Zersetzung, wird aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder ausgefällt. Paracyan bleibt auch als Rückstand beim Erhitzen des Cyanquecksilbers.

Verbindungen: Das Cyan spielt in chemischer Beziehung die Rolle eines Combustors und ist daher als ein zusammengesetzter Combustor zu betrachten, welches sich den Elementen der Schwefelgruppe anschliesst. Die Verbrennungsprodukte, welche die Combustibilien mit dem Cyan bilden, heissen Cyanide und diese sind entweder Cyanosäuren oder Cyanobasen; sie besitzen in hohem Grade das Vermögen, sich wieder mit einander zu Cyanosalzen zu vereinigen. Zu den wirklichen Combustoren besitzt das Cyan nur eine geringe Verwandtschaft und es kann nur indirect mit denselben vereinigt werden.

Cyan mit den Combustoren.

Cyan und Sauerstoff: Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung von Cyan und Sauerstoff mit Gewissheit:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Sauerstoff = CyO = Cyanmonoxyd, Cyansäure.

Liebig und mit diesem viele andere Chemiker glauben zwar an die Existenz zweier besonderer Verbindungen von Cyan

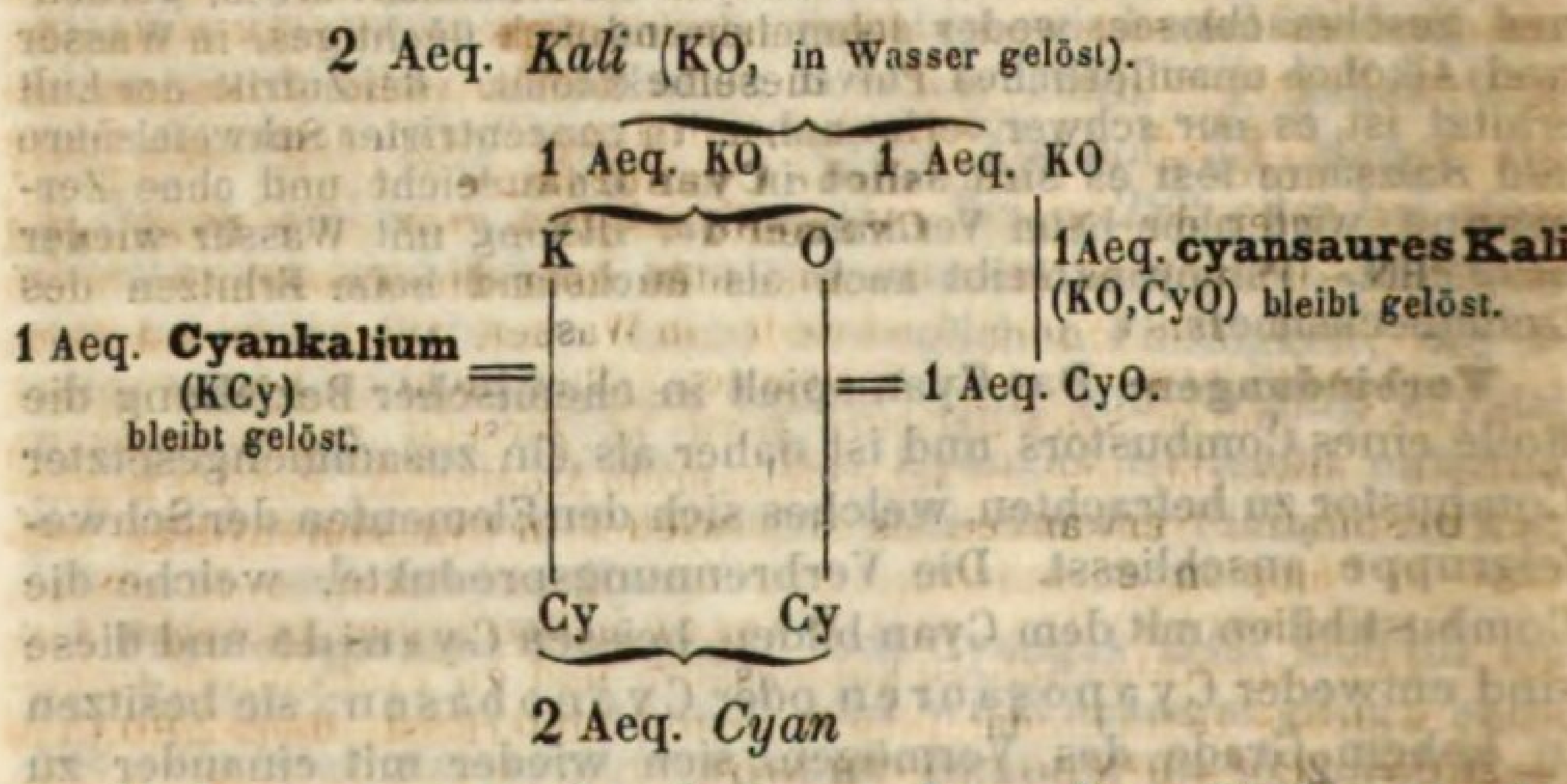
mit Sauerstoff, welche mit der Cyansäure gleiche procentische Zusammensetzung besitzen, jedoch mit derselben polymer sein sollen. Die eine derselben ist nach *Liebig* die Knallsäure $= C^4N^2+O^2=Cy^2O^2$ (siehe Anhang zur Cyansäure). — Die zweite ist die Cyanursäure $= C^6N^3+O^3=Cy^3O^3$ (siehe Anhang zur Cyansäure). Nach *Kühn* existirt wahrscheinlich ein Cyantrioxyd, Oxycyansäure genannt (siehe Anhang zur Cyansäure).

Cyanmonoxyd, Cyansäure $= C^2N+O=CyO$.

Aequivalent = 34. Spec. Gew. = ?

Wurde von *Wöhler* entdeckt.

Bildung und Darstellung: Die Cyansäure entsteht auf verschiedene Weise, so z. B. in Verbindung mit Kali neben Cyankalium, wenn man Cyangas in eine Lösung von Kali leitet, wie das nachstehende Schema zeigt:



Auch wenn man Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz mit Braunstein erhitzt, bildet sich cyansaures Kali etc. Die Cyansäure ist im wasserfreien Zustande nicht, sondern nur als **Cyansäurehydrat** $= HO,CyO$ bekannt. Dieses erhält man am besten, wenn man das Cyanursäurehydrat (welches zurückbleibt, wenn man Harnstoff so lange erhitzt, als noch Ammoniakgas entweicht, siehe beim Harnstoff) in einer enghalsigen Retorte bis zum Glühen erhitzt und die sich hierbei entwickelnden Dämpfe von Cyansäurehydrat in einer durch Kochsalz und Schnee gut abgekühlten Vorlage auffängt. — Aus den cyansauren Salzen gelingt es nicht, durch stärkere Säuren

die Cyansäure in Freiheit zu setzen, indem sich letztere hierbei allemal zersetzt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Cyansäurehydrat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit; es ist sehr leicht flüchtig und sein Dampf reizt besonders die Augen zu Thränen, ist überhaupt sehr giftig und besitzt einen stechenden Geruch. Wird die Säure mit der Haut in Berührung gebracht, so erzeugt sie unter heftigen Schmerzen weisse Blasen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Cyansäurehydrat ist durch seine äusserst leichte Zersetzbarkeit und durch die mannigfaltigen Producte, in welche es sich umwandeln kann. ausgezeichnet.

Cyansäurehydrat in höherer Temperatur: Dasselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich nur bei einer Temperatur, die unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegt, unverändert erhält; lässt man dagegen die Temperatur auf 0° steigen, so entsteht in der Flüssigkeit ein Aufwallen, und ohne dass ein Gas oder sonst ein flüchtiger Körper entweicht, wird die Flüssigkeit breiartig und zuletzt fest und es hat sich eine vollkommen indifferente, durchscheinende, weisse Masse gebildet, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cyansäurehydrat hat, mit demselben metamer ist. Diese Substanz wurde früher **unlösliche Cyanursäure** genannt; jetzt kennt man sie unter den Namen **Cyamelid** $= HN + C^2O^2$ oder **Urenoxyd** $= C^2HN + O^2$ und es sind die Ansichten über ihre Constitution noch sehr getheilt. Das Cyamelid ist weder in Wasser, Alkohol oder Aether, noch in Salpetersäure oder Salzsäure, selbst nicht in Königswasser auflöslich. Durch Schwefelsäure wird es zersetzt zu Kohlensäure, welche entweicht, und zu schwefelsaurem Ammoniak. Bei der trockenen Destillation verwandelt es sich wieder in Cyansäurehydrat, welches in Dämpfen entweicht.

Cyansäurehydrat mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich augenblicklich zu Kohlensäure und zu cyansaurem Ammoniak, welches beim Eindampfen Harnstoff hinterlässt, denn $2(HO,CyO) + 2HO = 2CO^2 + H^3N,HO,CyO(C^2H^4N^2O^2)$.

Cyansäurehydrat mit Alkohol: Leitet man die Dämpfe desselben in Alkohol, so bildet sich der Aether einer eigenthümlichen neuen Säure, der sogenannten **Allophansäure** $= C^4H^3N^2O^5$. Es bildet sich also allophansaures Aethyloxyd $= C^4H^5O + C^4H^3N^2O^5$. Dieses erscheint in farblosen, geruch- und geschmacklosen, säulenförmigen Krystallen. Bei der trockenen Destillation zerfällt es in Alkohol und in Cyanursäure. Durch stärkere Basen, z. B. durch Kali, wird Alkohol ausgeschieden und es bildet sich allophansaures Kali.

Cyansäurehydrat mit Aldehyd: Leitet man die Dämpfe desselben in Aldehyd, so bildet sich eine zähe Masse, welche ein Gemenge von Aldehyd-Ammoniak, Cyamelid und einer neuen Säure, der **Trigensäure** $= HO,C^8H^5N^3O^3$ ist. Diese erhält man in kleinen glänzenden Krystallen, wenn man die zähe Masse mit mässig star-

ker Salzsäure auskocht und die erhaltene Lösung erkalten lässt. Sie ist eine schwache Säure.

Cyansäurehydrat mit wässerigem Ammoniak gesättigt, bildet in der Kälte **cyansaures Ammoniak** = H^3N,HO,CyO. Wird aber die erhaltene Lösung in der Wärme eingedampft, so erhält man schöne spiessige Krystalle des mit diesem Salze metameren Harnstoffes = $C^2H^4N^2O^2$ (siehe diesen).

Verbindungen: Die Cyansäure bildet mit den Basen die cyansauren Salze, von welchen sich nur wenige direct darstellen lassen; dieselben sind in trockenem Zustande sehr beständig, einige ertragen sogar die heftigste Glühhitze ohne Zersetzung; dagegen werden sie ungemein rasch in ihrer wässerigen, selbst auch in der alkoholischen Auflösung zersetzt zu kohlensauren Salzen und zu Ammoniak. Besonders erwähnenswerth ist das

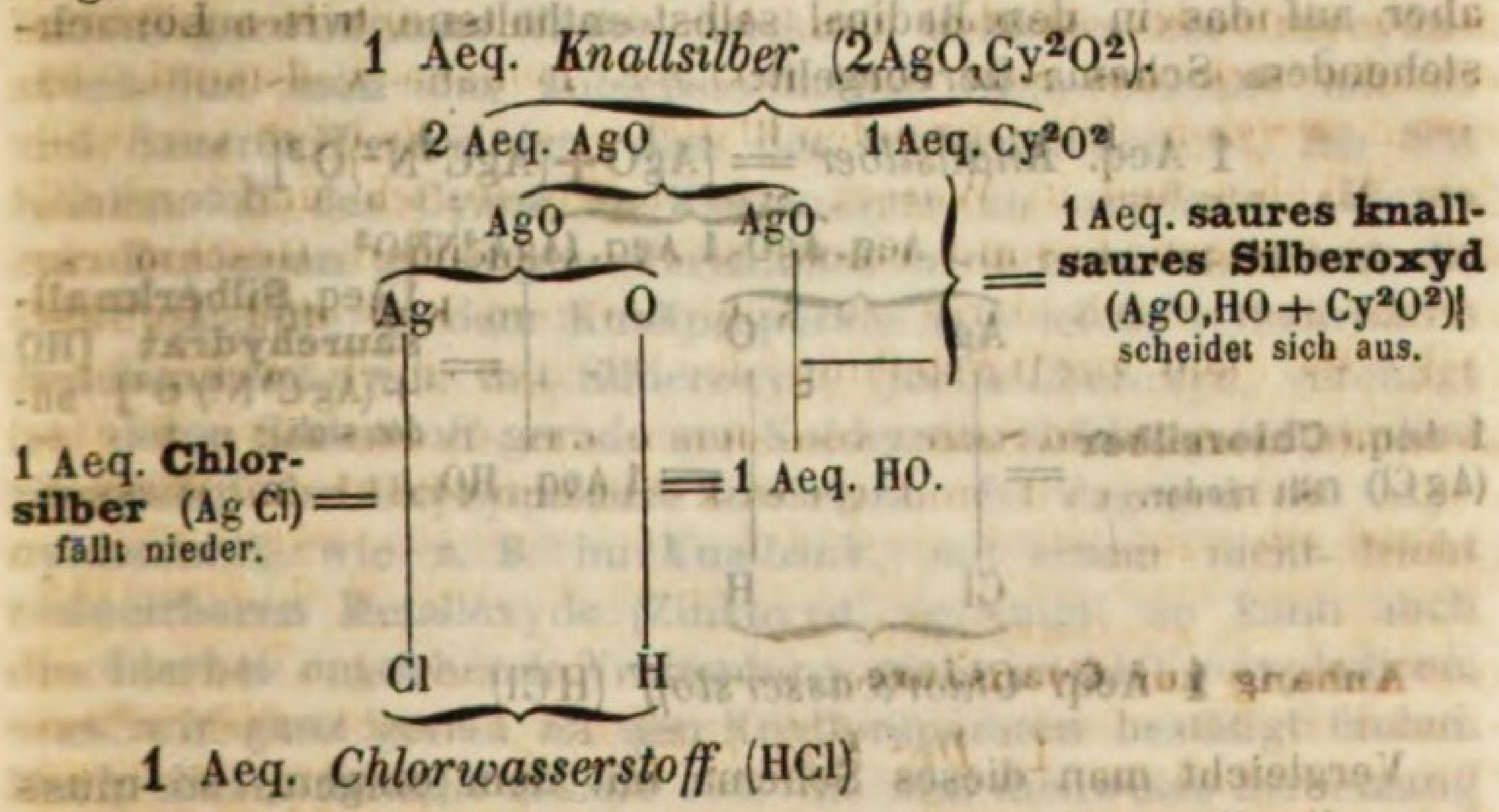
Cyansaure ***Kali*** = KO,CyO. Man stellt dasselbe nach *Clemm* durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen getrocknetem Blutlaugensalz mit 3 Theilen kohlensaurem Kali dar, wobei man ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali erhält. In dieses schmelzende Gemenge trägt man nun allmälig 15 Theile Mennige (oder Bleioxyd) ein, lässt die Masse erkalten und zieht aus derselben das gebildete cyansaure Kali durch siedenden Alkohol aus. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten beinahe vollständig in zarten weissen, fettglänzenden Blättchen aus. Es ist in kochendem Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen salzig-kühlenden Geschmack, zerfällt aber rasch darin zu kohlensaurem Kali und Ammoniak. Es dient zur Darstellung der übrigen noch wenig bekannten cyansauren Salze, von denen das cyansaure Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul im Wasser unauflöslich sind.

Anhang zur Cyansäure:

1. *Die Knallpräparate.*

Schon 1800 entdeckte *Howard*, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilber und Weingeist ein pulverförmiger Körper ausscheidet, der schon bei der geringsten Veranlassung mit heftigem Knalle verpufft; dasselbe beobachtete er 2 Jahre später auch beim Silber. Man nannte diese zwei Präparate ihrer leichten Explodirbarkeit wegen Knall-

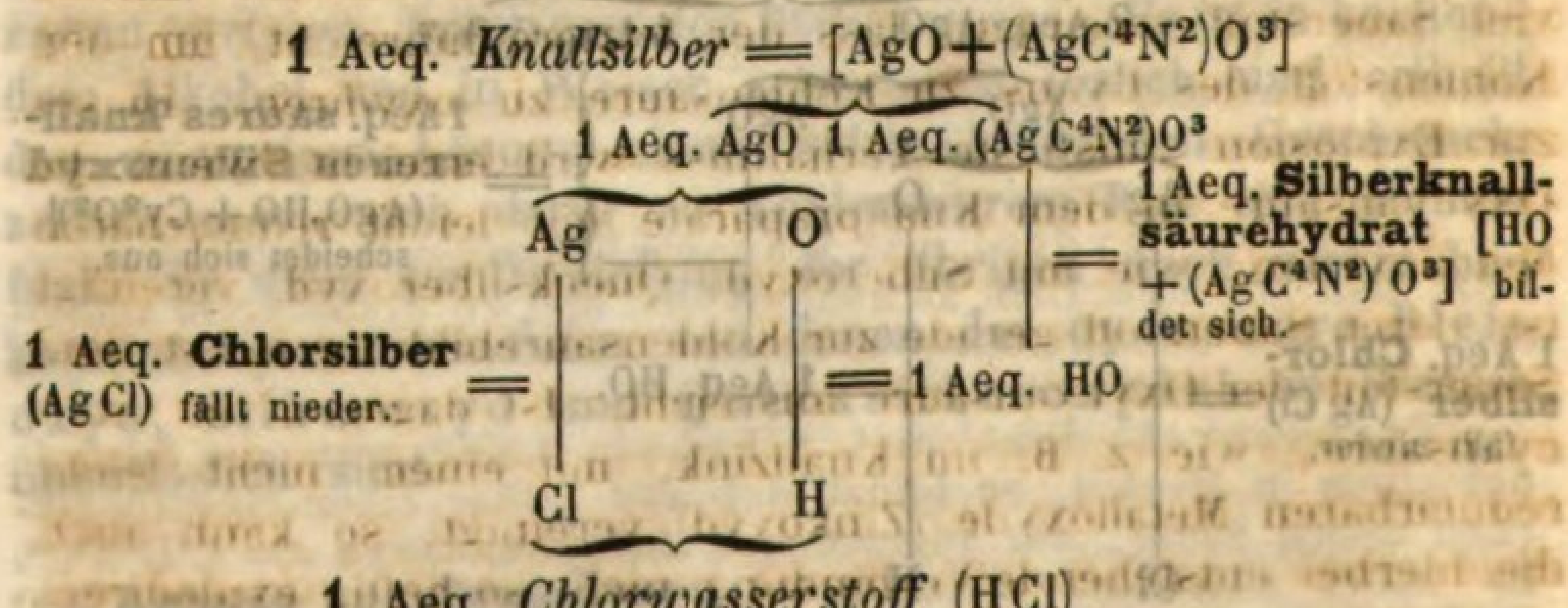
quecksilber und Knallsilber*), ohne bestimmte Kenntnisse über ihre Constitution zu besitzen, bis 1823 *Liebig* vereint mit *Gay-Lussac* dieselben einer genauen Untersuchung unterwarf, wobei er zu dem Resultate gelangte, dass es Salze einer Säure seien, welche mit der Cyansäure sowohl Zusammensetzung als auch Sättigungscapacität, doch nicht die Eigenschaften gemein habe. Diese Säure, welche im isolirten Zustande noch nicht dargestellt werden konnte, wurde **Knallsäure**, auch **Paracyansäure** und **Fulminansäure** genannt und sie ist nach *Liebig's* Ansicht der Cyansäure polymer und $= C^4N^2O^2$ oder $= Cy^2O^2$. Sie sättigt nach dieser Annahme zwei Aequivalente Basis und ist deshalb eine zweibasische Säure. So einfach und einleuchtend diese Ansicht erscheint, so wird sie doch kaum die richtige sein. *Liebig* betrachtet also das gewöhnliche Knallsilber $= 2AgO + Cy^2O^2$ zusammengesetzt. Digerirt man dieses mit mässig concentrirter Salzsäure, so wird jedoch nur die Hälfte des darin enthaltenen Silbers als Chlorsilber ausgeschieden, während sich zugleich eine neue Verbindung, das sogenannte saure knallsaure Silberoxyd $= AgO,HO + Cy^2O^2$ bildet, wie nachstehendes Schema zeigt:



Unbegreiflich bleibt es bei der Betrachtung dieses Schemas, in welchem das Knallsilber nach *Liebig's* Ansicht an-

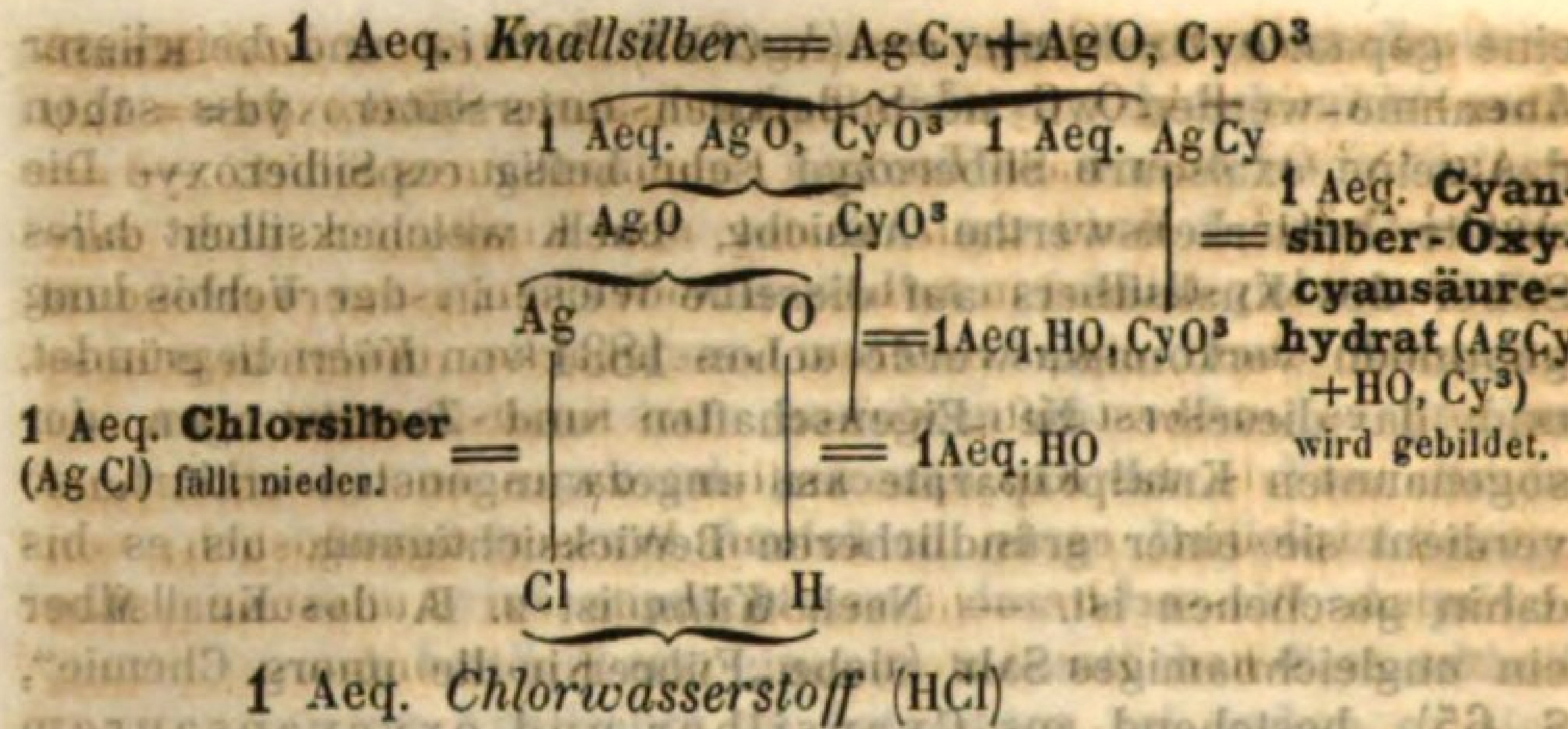
*) Diese Verbindung ist nicht zu verwechseln mit dem Silberoxyd-Ammoniak, welches ebenfalls Knallsilber genannt wird. (Siehe „Führer in die unorganische Chemie" S. 333.)

genommen ist, warum das zweite nun im sauren knallsauren Silberoxyd enthaltene Aequivalent Silberoxyd sich nicht auch mit der Salzsäure sogleich zu Chlorsilber und Wasser zerlegt. Man nimmt deshalb in neuerer Zeit gewöhnlich an, dass die zwei Aequivalente Silber des Knallsilbers nicht in gleicher Weise darin verbunden vorkommen und in Folge dieser Annahme sind sehr viele verschiedene Ansichten über die Constitution der Knallpräparate geltend gemacht worden. Von diesen verdienen besonders zwei Ansichten einer Berücksichtigung. Nach der einen wird angenommen, dass das eine Aequivalent Silber des Knallsilbers als ein wesentlicher Bestandtheil der sogenannten Knallsäure zu betrachten sei, indem es sich mit C^4N^2 zu einem gepaarten Radical vereinige, welches mit 3 Aeq. Sauerstoff eine eigenthümliche Säure, die Silberknallsäure, bilde, die sich dann leicht mit den Basen zu silberknallsauren Salzen und somit auch mit dem Silberoxyd zu silberknallsaurem Silberoxyd oder dem gewöhnlichen Knallsilber $= AgO + (AgC^4N^2)O^3$ vereinigen könne. Nach dieser Annahme lässt sich die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf das Knallsilber anschaulicher erklären, indem die Salzsäure nur auf das als Silberoxyd gebundene Silber einwirkt, nicht aber auf das in dem Radical selbst enthaltene, wie aus nachstehendem Schema hervorgeht:



Vergleicht man dieses Schema mit dem obigen, so muss man allerdings dieser letztern Ansicht den Vorzug vor der *Liebig*'schen geben, obschon man durchaus nicht behaupten kann, dass gerade diese Ansicht die richtige ist, indem sich viele ähnliche aufstellen lassen. So könnte man z. B. mit demselben Rechte behaupten, dass die Knallpräparate Oxalsäure enthalten, dass z. B. die sogenannte Silberknallsäure

eine gepaarte Oxalsäure = $(AgC^2N^2)C^2O^3$ ist und bei dieser Annahme werden wir noch dadurch unterstützt, dass schon das reine oxalsaure Silberoxyd sehr heftig explodirt. — Die zweite bemerkenswerthe Ansicht, nach welcher nicht alles Silber des Knallsilbers auf dieselbe Weise in der Verbindung gebunden vorkommt, wurde schon 1831 von *Kühn* begründet, und da dieselbe die Eigenschaften und Zersetzungen der sogenannten Knallpräparate am ungezwungensten erklärt, so verdient sie einer gründlicheren Berücksichtigung, als es bis dahin geschehen ist. — Nach *Kühn* ist z. B. das Knallsilber ein ungleichnamiges Salz (siehe „Führer in die unorg. Chemie", S. 65), bestehend aus Cyansilber und oxycyansaurem Silberoxyd = $AgCy + AgO, CyO^3$, wobei die **Oxycyansäure** als eine, allerdings bis jetzt nicht isolirt dargestellte Oxydationsstufe des Cyans = CyO^3 entsprechend der Schwefelsäure betrachtet wird. Da nun gerade das Cyansilber, wie überhaupt die Cyanide durch ihre Fähigkeit, sich mit Sauerstoffsalzen zu ungleichnamigen Salzen vereinigen zu können, ausgezeichnet sind, so lässt sich diese Annahme durch viele Analogien unterstützen. Nach derselben lässt sich aber besonders auch die Explodirbarkeit der Knallpräparate in gänzlich ungezwungener Weise darthun; denn in der Oxycyansäure hat man das kohlenstoffhaltige Cyan beinahe mit so viel Sauerstoff vereinigt, dass der letztere hinreicht, um den Kohlenstoff des Cyans zu Kohlensäure zu oxydiren. Dieses zur Explosion günstigste Verhältniss wird erreicht, wenn die Oxycyansäure in dem Knallpräparate mit leicht reducirbaren Metalloxyden, wie mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, vereinigt ist, deren Sauerstoff gerade zur Kohlensäurebildung nebst dem Sauerstoff der Oxycyansäure ausreicht. Ist dagegen die Oxycyansäure, wie z. B. im Knallzink, mit einem nicht leicht reducirbaren Metalloxyde (Zinkoxyd) vereinigt, so kann auch die hierbei entstehende Verbindung nicht so heftig explodiren, was wir ganz genau an den Knallpräparaten bestätigt finden. Nach dieser Ansicht erklärt sich die nun theilweise Zersetzung des Knallsilbers durch die Salzsäure in folgender Weise (siehe das Schema auf nächster Seite) und man kann hiernach leicht begreifen, warum bei längerer Einwirkung der Salzsäure die gebildete Verbindung = $AgCy + HO, CyO^3$ allmälig vollständig zersetzt wird. So lange diese Ansicht keine Widerlegung findet, betrachten wir sie als die wahrscheinlichste, mit allen



Eigenthümlichkeiten der Knallpräparate am besten übereinstimmende. — Dasselbe was hier beispielsweise von dem Knallsilber erwähnt worden, lässt sich auch der Hauptsache nach auf die übrigen Knallpräparate beziehen. Von diesen verdienen folgende einer besondern Erwähnung:

Cyanquecksilber-Oxycyansaures Quecksilberoxydul, **Knallquecksilber** = Hg^2Cy+Hg^2O, CyO^3 (Quecksilberknallsaures Quecksilberoxydul = $Hg^2O+(Hg^2C^4N^2)O^3$ oder nach *Liebig:* Fulminansaures Quecksilberoxydul = $2Hg^2O+Cy^2O^2$). Zur Darstellung des Knallquecksilbers löst man 1 Theil Quecksilber in einem in heissem Wasser stehenden Gefässe in 10—12 Thl. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. auf und setzt zu der erhaltenen Lösung, nachdem sie auf $+12^0$ erkaltet ist, 8 Theile Alkohol von 0,833 spec. Gew. hinzu. Dieses Gemenge wird nun von Neuem in kochendes Wasser eingetaucht, bis sich dicke weisse Dämpfe zu entwickeln anfangen; dann setzt man es ruhig an einen kühlen Ort, wo sich nach einigen Stunden das Knallquecksilber vollständig ausscheidet. Dieses krystallisirt in farblosen asbestartigen Nädelchen, es ist geruchlos und von schwach metallischem Geschmacke. Durch leisen Druck oder Schlag, sowie auch durch Erhitzen auf 170—180⁰ verpufft es mit ausserordentlicher Heftigkeit. Selbst unter der Flüssigkeit darf es mit keinem harten Körper berührt werden. In Wasser ist es unauflöslich, durch Säuren und Alkalien wird es wenigstens theilweise zersetzt. Trotz seiner Gefährlichkeit wird es doch fabrikmässig dargestellt und zur Füllung der Zündhütchen, mit Schwefel und Salpeter gemengt, benutzt. Mit 1 Pfd. Knallquecksilber sollen sich 10000 Zündhütchen anfertigen lassen.

Cyansilber-Oxycyansaures Silberoxyd, **Knallsilber** $= AgCy + AgO, CyO^3$ (Silberknallsaures Silberoxyd $= AgO + (AgC^4N^2)O^3$ oder nach *Liebig:* Fulminansaures Silberoxyd $= 2AgO + Cy^2O^2$). Wird ganz analog dem Knallquecksilber dargestellt und krystallisirt in farblosen Nädelchen, ist geruchlos und von metallischem, etwas bitterem Geschmacke; innerlich genossen soll es äusserst giftig wirken. Das Knallsilber ist noch viel gefährlicher als das Knallquecksilber, da es noch leichter und heftiger explodirt; es ist in kaltem Wasser unauflöslich, von siedendem Wasser braucht es 36 Theile zur Auflösung. Man benutzt es selten zur Anfertigung von Knallbonbons.

Wird das Knallsilber mit Kalilauge in Berührung gebracht, so wird dadurch das mit der Oxycyansäure verbundene Silberoxyd gefällt und aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisiren beim Verdampfen weisse glänzende Blättchen von *Cyansilber-Oxycyansaurem Kali* $= AgCy + KO, CyO^3$ (Silberknallsaurem Kali $= KO + (AgC^4N^2)O^3$). Diese explodiren leicht, sowohl durch Erhitzen als durch Schlag. Wird ihre Auflösung mit Salpetersäure versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag von *Cyansilber-Oxycyansäurehydrat* $= AgCy + HO, CyO^3$ (Silberknallsäurehydrat $= HO + (AgC^4N^2) O^3$ oder nach *Liebig:* Saures knallsaures Silberoxyd $= AgO, HO + Cy^2O^2$). Diese Verbindung ist weiss, krystallinisch, in siedendem Wasser leicht auflöslich und äusserst leicht explodirbar. Mit Metalloxyden kann sie sich vereinigen, indem das Hydratwasser der Oxycyansäure hierbei durch das Metalloxyd ausgeschieden wird.

Wird das Knallsilber mit Salzsäure versetzt, so bildet sich, wie das obige Schema zeigt, Cyansilber-Oxycyansäurehydrat. Dieses wird aber rasch weiter zerlegt und es entsteht nach *Liebig* unter Entwicklung von Cyanwasserstoff eine flüssige eigenthümliche Verbindung $= HC^2N + Cl^5$, welche derselbe **Chlorcyanwasserstoffsäure** nannte.

Cyankupfer-Oxycyansaures Kupferoxyd, **Knallkupfer** $= Cu Cy + Cu O, Cy O^3$ (Kupferknallsaures Kupferoxyd $= Cu O + Cu C^4 N^2) O^3$ oder nach *Liebig* $= 2 CuO + (Cy^2 O^2)$ entsteht, wenn man Kupferfeile einige Zeit mit Wasser und Knallquecksilber in einer verschlossenen Flasche in Berührung lässt und die erhaltene filtrirte Lösung eindampft. Es krystallisirt in hellgrünen, doppelt sechsseitigen

Pyramiden, explodirt heftiger und leichter als das Knallquecksilber, mit hoher weisser Flamme.

Cyanzink-Oxycyansaures Zinkoxyd, **Knallzink** ZnO, CyO^3 = ZnCy + (Zinkknallsaures Zinkoxyd = ZnO + (ZnC^4N^2) O^3 oder nach *Liebig* = 2ZnO, Cy^2O^2) entsteht bei der Digestion von 1 Thl. Knallquecksilber mit 2 Thln. Zinkspähnen in einer verschlossenen Flasche. Die hierbei erhaltene klare Auflösung wird abgegossen und im luftleeren Raume eingedampft, wobei das Knallzink in dünnen, weissen, in Wasser nicht mehr löslichen Schüppchen herauskrystallisirt. Es explodirt leicht, sehr heftig und mit rothem Lichte.

Wird das Knallzink mit Barytwasser versetzt, so wird die Hälfte des darin enthaltenen Zinkes als Zinkoxydhydrat gefällt und aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen die in Wasser sehr leicht lösliche *Cyanzink-Oxycyansaure Baryterde* = ZnCy + BaO, CyO^3 (Zinkknallsaure Baryterde = BaO + (ZnC^4N^2) O^3) in durchsichtigen prismatischen Krystallen. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, als sich noch schwefelsaurer Baryt ausscheidet, so bildet sich das *Cyanzink-Oxycyansäurehydrat* = ZnCy + HO, CyO^3 (Zinkknallsäurehydrat = HO + (ZnC^4N^2)O^3,) welches nur in der wässerigen Lösung bekannt ist, eigenthümlich der Blausäure nicht ganz unähnlich riecht, sauer reagirt (natürlich, weil die Oxycyansäure eine starke Säure ist) und unter Ausscheidung des Hydratwassers 1 Aeq. Basis zur Bildung von Cyanzink-Oxycyansauren Salzen aufnimmt. Alle sind im Wasser löslich und verpuffen, jedoch nicht sehr stark.

2. *Die Cyanursäure oder feste Cyansäure.*

Diesen Namen führt eine interessante Substanz, welche als Product verschiedener Umsetzungen und Zersetzungen auftritt. Die Constitution der Cyanursäure ist noch nicht mit Gewissheit dargethan, und es herrschen hierüber sehr verschiedene Ansichten. Die Cyanursäure stimmt ihrer procentischen Zusammensetzung nach mit dem Cyansäurehydrat überein und dies bestimmte *Liebig*, dieselbe als polymeres Glied des Cyansäurehydrates nach der Formel C^6H^3N^3O^6 = 3HO + C^6N^3O^3 = 3HO + Cy^3O^3 zu betrachten. Sie ist dem-

nach eine dreibasische Säure, sättigt also stets drei Aequivalente Basis, von welchen aber 1 oder 2 Aeq. auch durch basisches Wasser ersetzt werden können. *Wöhler* glaubt dagegen, dass die Cyanursäure die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser als zu ihrer Constitution gehörig enthalte und daher nur eine zweibasische Säure $= 2\,HO + C^6HN^3O^4$ sei. Sie lasse sich dann als eine gepaarte Säure betrachten, in welcher Cyansäure mit einem eigenthümlichen Stoffe $= C^2HN + O^2$, dem sogenannten Urenoxyd gepaart sei, und die Chemiker, welche dieser Ansicht beistimmen, nennen sie deshalb gewöhnlich **Cyanurensäure** und ihre Formel ist dann $= 2\,HO + (C^2HN + O^2), 2\,CyO$.

Die Cyanursäure wurde zuerst von *Scheele* entdeckt und, da sie derselbe bei der trockenen Destillation der Harnsäure erhielt, **Brenzharnsäure** genannt; später erhielt *Serullas* dieselbe Säure durch Zersetzung des festen Chlorcyan mit Wasser und *Wöhler* erhielt sie beim Erhitzen des Harnstoffes als Rückstand; sie bildet sich überhaupt noch bei vielen ähnlichen Zersetzungen. Zu ihrer Darstellung benutzt man am besten den Harnstoff, indem man diesen so lange erhitzt, bis kein Ammoniakgas mehr entweicht; er schmilzt hierbei und verwandelt sich zuletzt wieder in eine weissgraue Masse, welche unreine Cyanursäure ist; diese wird nun in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung so lange tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis sie sich vollständig entfärbt hat, dann wird sie mit demselben Volumen Wasser verdünnt und zum Abkühlen hingestellt, wobei sie sich krystallinisch ausscheidet; die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser noch vollständig gereinigt. Nach *Wurtz* zersetzt man den geschmolzenen Harnstoff am besten durch trockenes Chlorgas und behandelt die gebildete Masse, welche aus Cyanursäure und Salmiak besteht, mit kaltem Wasser, welches reine Cyanursäure zurücklässt.

Die Cyanursäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung mit 4 Aeq. Krystallwasser $= 3HO, C^6N^3O^3 + 4\,aq.$ in farblosen geruchlosen Krystallen des rhombischen Systemes, welche in der Wärme ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren und zu dem Cyanursäurehydrat $= 3\,HO, C^6\,N^3O^3$ verwittern. Dieses letztere kann in Quadratoctaedern krystallisirt erhalten werden, wenn man die Säure aus ihrer heiss

gesättigten Auflösung in Salzsäure krystallisiren lässt. Die Cyanursäure ist in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich leicht löslich und ertheilt der Lösung einen schwach sauern Geschmack; Lackmuspapier wird schwach geröthet. Sie wirkt innerlich genossen nicht giftig. Beim Erhitzen setzt sie sich grösstentheils in das Cyansäurehydrat um, welches in Dämpfen entweicht. Sie ist eine schwache Säure und bildet mit den Basen im Wasser schwerlösliche meist krystallinische Salze, welche durch stärkere Säuren vollständig unter Abscheidung der Cyanursäure zersetzt werden.

Cyan und Chlor: Das Cyan scheint sich mit dem Chlor nur in einem Verhältnisse, doch zu verschiedenen einander polymeren Verbindungen vereinigen zu können, und man unterscheidet in dieser Hinsicht in neuester Zeit folgende drei Cyanchloride:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Chlor = Cy Cl = Cyanmonochlorid, Chlorcyangas.

2 Aeq. Cyan + 2 Aeq. Chlor = $Cy^2 Cl^2$ = Bicyanbichlorid, flüssiges Chlorcyan.

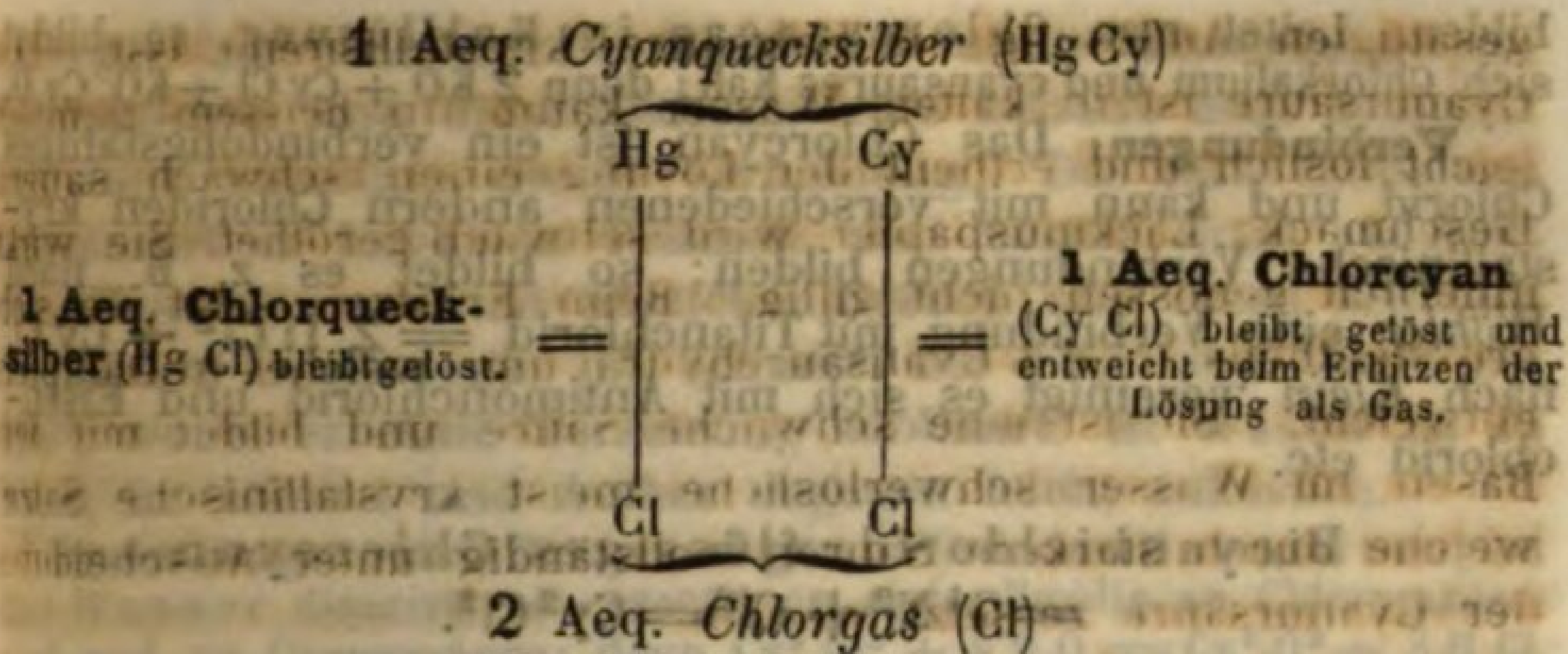
3 Aeq. Cyan + 3 Aeq. Chlor = $Cy^3 Cl^3$ = Tricyantrichlorid, festes Chlorcyan.

Cyanmonochlorid, Chlorcyangas = $C^2N + Cl$ = Cy Cl.

Aequivalent = 61, 5. Spec. Gew. = 2,1233.

Wurde von *Gay-Lussac* entdeckt.

Bildung und Darstellung: Das Chlorcyan bildet sich hauptsächlich bei der Einwirkung des Chlorgases auf Blausäure oder Cyanquecksilber. Zu seiner Darstellung sättigt man nach *Wöhler* eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber, zu welcher man noch einen Ueberschuss des letzteren Salzes hinzugesetzt hat, so mit Chlorgas, dass der übrige Raum des nur theilweise mit der Lösung gefüllten Gefässes auch von diesem Gase erfüllt ist. Das Gefäss wird dann verschlossen und im Dunkeln so lange unter öfterem Umschütteln aufbewahrt, bis alles Cyanquecksilber aufgelöst ist. Die erhaltene Lösung enthält nun Chlorquecksilber und Chlorcyan, wie das nachstehende Schema zeigt:



Sie wird in einen Kolben gebracht und in diesem erhitzt, wobei das Chlorcyangas entweicht und, nachdem es zum Trocknen zuerst durch eine Chlorcalciumröhre geleitet worden ist, dann in passenden Gefässen aufgefangen werden kann.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Chlorcyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, unerträglich stechend riechendes, höchstgiftiges Gas, welches sich schon durch einen Druck von 4 Atmosphären oder bei einer Kälte von — 15° zu einer farblosen wasserhellen Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 18° zu weissen langen Nadeln erstarrt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich und zwar nimmt 1 Volumen Wasser 25 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. und 1 Vol. Aether 50 Vol. Chlorcyangas auf.

Umsetzungen und Zersetzungen: Bewahrt man das durch Druck zur Flüssigkeit verdichtete Chlorcyan längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so setzt es sich allmälig zu festem Chlorcyan (siehe dieses) um. Die Auflösung des Chlorcyangases in Alkohol zersetzt sich besonders am Sonnenlichte sehr schnell.

Bringt man Chlorcyangas mit Ammoniakgas in Berührung, so entsteht eine weisse, krystallinische Masse, welche man lange Zeit für **Chlorcyan-Ammoniak** $= 2 H^3 N + Cy Cl$ hielt, welche aber, wie in neuerer Zeit *Cloez* gezeigt hat, ein Gemenge von Salmiak mit einem eigenthümlichen Körper, dem sogenannten **Cyanamid** $= H^2 N + Cy$ ist. Dieses lässt sich leicht rein darstellen, wenn man zu einer Auflösung von trockenem Ammoniakgas in wasserfreiem Aether getrocknetes Chlorcyangas leitet, wobei sich Salmiak ausscheidet, während Cyanamid in dem Aether gelöst und beim Verdampfen des Aethers als weisse krystallinische Substanz zurückbleibt. Das Cyanamid schmilzt bei 40°, zersetzt sich aber in höherer Temperatur; es ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich, dampft man jedoch die wässerige Auflösung ein, so setzt es sich um und es bleibt ein weisser in Wasser nicht wieder löslicher Körper zurück. Mit Säuren kann es krystallisirbare Verbindungen

bilden. Leitet man Chlorcyangas in Kalilösung, so bildet sich Chlorkalium und cyansaures Kali; denn 2 KO + Cy Cl + KO, Cy O.

Verbindungen: Das Chlorcyan ist ein verbindungsfähiges Chlorid und kann mit verschiedenen andern Chloriden krystallinische Verbindungen bilden; so bildet es z. B. nach *Wöhler* eine Verbindung mit Titanchlorid $= 2\ TiCl^2 + Cy\ Cl$, nach *Klein* vereinigt es sich mit Antimonchlorid und Eisenchlorid etc.

Bicyanbichlorid, flüssiges Chlorcyan
$$= C^4 N^2 + Cl^2 = Cy^2 Cl^2.$$

Aequivalent = 123. Spec. Gew. = ?
Wurde in neuester Zeit von *Wurtz* dargestellt.

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche von einigen Chemikern auch Chlorfulminan genannt wird, vermischt man nach *Wurtz* Chlorcyanwasserstoff ($H\ Cy + Cy^2 Cl^2$, siehe Zersetzungsproducte der Blausäure) mit eiskaltem Wasser, und setzt zu dem Gemenge überschüssiges Quecksilberoxyd mit der Vorsicht hinzu, dass man das Gefäss gut abkühlt. Es bilden sich dann Cyanquecksilber und Wasser, und flüssiges Chlorcyan wird frei; denn $HgO + HCy, Cy^2\ Cl^2 = HgCy + HO + Cy^2\ Cl^2$. Die erhaltene Flüssigkeit wird hierauf mit Chlorcalcium versetzt, gelinde erwärmt und die entweichenden Dämpfe des Chlorcyans erst zum Trocknen durch eine Chlorcalciumröhre geleitet und nachher in einer auf 0° abgekühlten Vorlage condensirt. Das so dargestellte Chlorcyan ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, sehr reizend und stechend riechende Flüssigkeit, welche sich jahrelang unverändert aufbewahren lässt, schon bei + 15°, 5 siedet und einen nicht entzündbaren Dampf bildet. Bei — 5 bis 6° krystallisirt sie. In Wasser ist sie etwas auflöslich.

Tricyantrichlorid, festes Chlorcyan, Metachlorcyan
$$= C^6\ N^3 + Cl^3 = Cy^3\ Cl^3.$$

Aequivalent = 184,5. Spec. Gew. des festen Chlorcyan = 1,32.
„ „ des Dampfes dieser Substanz = 6,39.
Wurde von *Serullas* entdeckt.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das feste Chlorcyan bildet sich bei verschiedenen Umsetzungen und Zersetzungen, es entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, wenn das gasförmige Chlorcyan längere Zeit unter starkem Druck aufbewahrt wird (siehe S. 63). Immer bildet es sich aber bei der Einwirkung von trockenem

Chlorgas auf wasserfreie Blausäure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und diese Bildungsweise benutzt man gewöhnlich zur Darstellung dieser Verbindung. Das feste Chlorcyan krystallisirt in farblosen Prismen und besitzt einen stechenden, Mäuseexcrementen ähnlichen Geruch und einen schwach beissenden Geschmack. Es schmilzt bei 140° und siedet bei 190°, wobei es ohne Zersetzung sublimirt. In Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether dagegen leicht auflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Metachlorcyan mit Wasser digerirt, so zersetzt es sich allmälig zu Chlorwasserstoff und zu Cyanursäure; denn $Cy^3 Cl^3 + 3 HO = Cy^3 O^3 + 3 H Cl$. Wird trockenes Metachlorcyan mit Ammoniakgas zusammengebracht, so bildet sich neben Salmiak ein neuer eigenthümlicher, dem Cyanamid polymerer Körper $= 3 H^2 N + Cy^3$. — Durch Alkalien wird das feste Chlorcyan zersetzt.

Verbindungen: Sind noch keine dargestellt worden.

Von **Cyan und Brom** kennt man bis jetzt nur eine Verbindung des Cyans:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Brom $= Cy Br =$ Cyanmonobromid, Bromcyan.

Das Bromcyan $= CyBr$ wird auf analoge Weise gebildet und dargestellt wie das einfache Chlorcyan; es ist fest, krystallisirt in Nadeln, riecht äusserst stechend und wirkt sehr giftig. Es lässt sich bei 40° sublimiren, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet nach *Bineau* zwei verschiedene Verbindungen mit Ammoniak, von welchen die eine flüssig und farblos ist und die Zusammensetzung $= 6 H^3 N + Cy Br$ besitzt, während die andere von der Formel $2 H^3 N + Cy Br$ in Nadeln krystallisirt.

Von **Cyan und Jod** kennt man ebenfalls nur eine Verbindung:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Jod $= Cy J =$ Cyanmonojodid, Jodcyan.

Das Jodcyan $= Cy J$ wird durch Erhitzen eines innigen trockenen Gemenges von 2 Thln. Cyanquecksilber und 1 Thl. Jod als festes weisses Sublimat erhalten; es ist sehr flüchtig, riecht unangenehm stechend, schmeckt beissend, wirkt sehr giftig, ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich und bildet mit Ammoniak analoge Producte, wie das Chlorcyan.

Cyan und Schwefel: Obschon man eine grosse Zahl von Verbindungen kennt, in welchen man Schwefelcyan als Bestandtheil annehmen kann, so ist es doch bis jetzt noch nicht möglich gewesen, ein bestimmtes Cyansulfid isolirt darzustellen. Die Verbindungen aber, welche Cyan und Schwefel enthalten, besitzen in vieler Hinsicht so eigenthümliche Eigenschaften, dass sie längst schon die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben. Da nun das Verhalten dieser Verbindungen von dem der gewöhnlichen bis jetzt bekannten Sulfide abweicht, so hat man vielfach versucht, den Grund dieser Erscheinung in einer besondern Constitution zu suchen, und es sind verschiedene Ansichten über die Constitution derselben geltend gemacht worden (siehe Schwefelcyankalium). Von den hierher gehörenden Substanzen ist das Schwefelcyankalium die wichtigste, da es zu Darstellung der meisten übrigen dient.

Schwefelcyankalium = KS^2Cy.

Aequivalent = 97,2.

Bildung und Darstellung: Das Schwefelcyankalium bildet sich auf sehr verschiedene Weise. Es entsteht, wenn man Cyankalium trocken mit Schwefel erhitzt oder in der wässerigen Auflösung mit fein vertheiltem Schwefel kocht, oder wenn man eine Lösung von Cyanquecksilber so lange mit einer wässerigen Lösung von dreifach Schwefelkalium versetzt, als noch ein Niederschlag von Schwefelquecksilber entsteht: $HgCy + KS^3 = HgS + KS^2Cy$, oder wenn man zweifach Schwefelkalium mit Cyangas behandelt, oder nach *Kühn* in reichlicher Menge, wenn man ein Gemenge von Schwefelkalium, Schwefel und Blutlaugensalz zusammenschmilzt, oder auch beim Erhitzen von schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit Kali und so weiter. Zur Darstellung bedient man sich gewöhnlich der von *Liebig* gegebenen Vorschrift, nach welcher man ein inniges Gemenge von 46 Thln. entwässertem gelbem Blutlaugensalz, 17 Thln. frisch geglühtem kohlensaurem Kali und 32 Thln. trockenen Schwefelblumen in einem geräumigen Tiegel gelinde glüht, bis die Masse ruhig fliesst, und den Rückstand mit siedendem Alkohol auszieht, die Lösung filtrirt und erkalten lässt, wobei sich die Verbindung krystallinisch ausscheidet. Oder man schmilzt in

einem Tiegel ein inniges Gemenge von 2 Thln. Kohle und 7 Thln. schwefelsaurem Kali und trägt in das hierbei gebildete Schwefelkalium ein gut getrocknetes Gemenge von 16 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 10 Thln. Schwefel portionenweise ein, wobei die Masse rasch in Fluss kommt. Nach dem Erkalten wird das gebildete Schwefelcyankalium ebenfalls mit siedendem Alkohol ausgezogen.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Schwefelcyankalium krystallisirt in farblosen, in feuchter Luft zerfliesslichen spiessigen Krystallen, es ist in jeder Menge von Wasser auflöslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen salzigen kühlenden Geschmack. Auch in heissem Alkohol löst es sich leicht. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt es ohne eine Zersetzung zu erleiden und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es wirkt innerlich genossen nicht sehr giftig.

Ansichten über die Constitution: Das Schwefelcyankalium lässt sich zunächst als ein Sulfosalz $= KS + CyS$ betrachten. Nach dieser Ansicht erscheinen jedoch verschiedene Zersetzungen dieses Körpers oder seiner entsprechenden Verbindungen auffallend; so entwickelt das Schwefelcyankalium z. B. kein Schwefelwasserstoffgas, wenn es mit Säuren übergossen wird, sondern es bildet sich eine neue Substanz $= HS + CyS$. Behandelt man Schwefelcyankupfer ($CuS + CyS$) oder Schwefelcyanquecksilber ($HgS + CyS$) mit Schwefelwasserstoffgas, so werden hierdurch Schwefelkupfer oder Schwefelquecksilber ausgeschieden und an deren Stelle tritt Schwefelwasserstoff, indem wieder die Verbindung $= HS + CyS$, die sogenannte Schwefelblausäure entsteht, woraus hervorgeht, dass der Schwefelwasserstoff als Sulfobasis eine bedeutende Verwandtschaft zum Schwefelcyan besitzt; ein Verhältniss, für welches sich manche Analogien auffinden lassen. Die zweite Ansicht stammt von *Berzelius* her. Nach *Berzelius* können sich Schwefel und Cyan nicht zu gewöhnlichen Sulfiden vereinigen, sondern der Schwefel tritt mit den Bestandtheilen des Cyans zu einer neuen eigenthümlichen Substanz, zu einem neuen, dem Cyan ähnlichen schwefelhaltigen Radical zusammen. Dieses wurde von *Berzelius* **Rhodan** $= C^2NS^2$ genannt, es bildet mit den verbrennlichen Elementen, mit Wasserstoff und den Metallen, die Rhodanide und hiernach ist das Schwefelcyankalium als **Rhodankalium** $= K + C^2NS^2$ zu be-

trachten. So einleuchtend in mancher Hinsicht diese jetzt ziemlich allgemein angenommene Ansicht ist, so steht sie doch mit manchen Thatsachen im Widerspruche, so z. B. bildet das Rhodankupfer ($Cu+C^2NS^2$), wenn es mit wenig Kalium erhitzt wird, nicht, wie man denken sollte, Rhodankalium unter Abscheidung von metallischem Kupfer, sondern es entsteht immer zuerst Schwefelkalium, während Cyangas frei wird, was sich leicht erklären lässt, wenn man das Rhodankupfer als Schwefelcyankupfer = $CuS+CyS$ betrachtet, indem dann zuerst das Schwefelcyan durch das Kalium zersetzt wird.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Schwefelcyankalium ist im trockenen Zustande sehr beständig und erträgt Glühhitze, wobei es schmilzt, ohne sich zu zersetzen. Bewahrt man es aber im feuchten Zustande oder in wässeriger Auflösung auf, besonders bei Luftzutritt, so erleidet es analoge Zersetzungen, wie das cyansaure Kali und es bilden sich hauptsächlich kohlensaures Ammoniak und die Oxydationsproducte von Schwefelkalium.

Schwefelcyankalium mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure: Destillirt man eine concentrirte wässerige Auflösung von Schwefelcyankalium (Rhodankalium) mit concentrirter wässeriger Phosphorsäure, so erhält man als Destillat eine wässerige Auflösung von **Schwefelcyanwasserstoff** = $HS+CyS$, während phosphorsaures Kali zurückbleibt. Diese Lösung riecht eigenthümlich stechend, schmeckt rein sauer, röthet Lackmuspapier und erhält sich längere Zeit ohne Zersetzung. Rein und wasserfrei wird der Schwefelcyanwasserstoff nach *Wöhler* dargestellt, wenn man Schwefelcyanquecksilber bei gelinder Wärme durch getrocknetes Chlorwasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei der Schwefelcyanwasserstoff entweicht und sich in gut abgekühlten Vorlagen zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, während Chlor- oder Schwefelquecksilber zurückbleibt. Im wasserfreien Zustande ist dieser Körper äusserst unbeständig und zerfällt rasch zu einem gelben Pulver (siehe die Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Chlorwasserstoff) und zu Blausäure. Von den Chemikern, welche ein Radical Rhodan annehmen, wird der Schwefelcyanwasserstoff als **Rhodanwasserstoffsäure** = $H+C^2NS^2$ betrachtet und oft auch **Schwefelblausäure** genannt. — Mit den Metalloxyden zersetzt er sich und bildet Wasser und Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle). Die meisten Schwefelcyanmetalle sind farblos und im Wasser unauflöslich; die löslichen sind gleich dem Schwefelcyanwasserstoff dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Eisenoxydsalzen eine blutrothe Färbung hervorbringen (siehe im analytischen Anhange). Bemerkenswerth ist, dass der Schwefelcyanwasserstoff in sehr geringer Menge in dem Speichel der Menschen und der Schaafe vorkommt. Wahrscheinlich enthält auch das scharfe Oel des schwarzen Senfes denselben als Bestandtheil. — Die Schwefelsäure wirkt in ähnlicher Weise wie die Phosphorsäure auf das Schwefelcyankalium ein, doch

wird der ausgeschiedene Schwefelcyanwasserstoff durch diese Säure rasch weiter zersetzt.

Schwefelcyankalium mit Salpetersäure: Erwärmt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure, so scheidet sich unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydgas ein gelber, seiner Zusammensetzung nach noch nicht sicher bekannter Körper aus und in der Auflösung sind Schwefelsäure und Ammoniak enthalten. Nach *Völckel* ist dieser Körper $= H^2C^8N^4OS^9$.

Schwefelcyankalium, trockenes, mit trockenem Chlorgase: Leitet man über bis zum Schmelzen erhitztes Schwefelcyankalium einen Strom von Chlorgas, so entwickeln sich unter heftiger Einwirkung dicke rothe Dämpfe, die sich zu einer rothen Masse condensiren; ferner entweichen Chlorschwefel und festes Chlorcyan und zurück bleibt ein Gemenge von Chlorkalium mit **Melam** (siehe unten bei Mellan).

Schwefelcyankalium in wässeriger Auflösung mit Chlorgas: Leitet man zu den sehr verdünnten Auflösungen von Schwefelcyanwasserstoff oder Schwefelcyankalium einen Strom von Chlorgas, so bilden sich Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Chlorcyan; es findet also eine vollständige Zersetzung statt. Leitet man dagegen Chlorgas zu concentrirteren Lösungen von Schwefelcyankalium, so ist die Zersetzung verschieden, je nach der Temperatur der Lösung. — Leitet man Chlorgas zu einer concentrirten Auflösung von Schwefelcyankalium, welche man sorgfältig abkühlt, so bilden sich Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, und es scheidet sich zugleich ein gelber pulveriger Körper aus, welcher nach dem Trocknen gelb, unkrystallinisch und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Er löst sich in heisser Kalilauge ohne Zersetzung mit rother Farbe auf. Auch in Ammoniak und in concentrirter Schwefelsäure ist er löslich. Beim Erhitzen zersetzt er sich zu Schwefel, Schwefelcyanwasserstoff, Wasser und Schwefelkohlenstoff, welche entweichen und zu Mellan (siehe dieses), welches zurückbleibt. Dieser Körper wurde früher von *Liebig* für **Schwefelcyan** CyS^2 gehalten und **Pseudorhodan** genannt, nach *Völckel* ist er $= H^2C^8N^4OS^8$. Er enthält also ein Aequivalent Schwefel weniger als der gelbe Körper, der sich bei der Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit Salpetersäure bildet. — Nach den neuen Untersuchungen von *Jamieson* ist diese gelbe Substanz eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelcyan und Wasser. Wird sie mit Kalilauge digerirt, so geht sie nach *Parnell* unter Abscheidung eines schwarzen Körpers in eine neue Verbindung $= H^6C^{10}N^5S^{12}O^2$ über, welche man **Thiocyanwasserstoff** genannt hat. — Leitet man Chlorgas zu einer concentrirten Auflösung von Schwefelcyankalium ohne abzukühlen, so ist die Einwirkung so energisch, dass sich hierbei die Flüssigkeit zuletzt bis zum Sieden erhitzt; es bilden sich: Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoff, Chlorwasserstoff und zugleich scheidet sich wieder ein gelber Körper aus, der eine heller gelbe Farbe besitzt, seiner Zusammensetzung nach $= H^2C^8N^4OS^9$ ist und daher mit dem durch die Einwirkung der Salpetersäure entstandenen Körper übereinstimmt.

Schwefelcyankalium und Chlorwasserstoff: Leitet man

zu trockenem Schwefelcyankalium einen Strom von Chlorwasserstoffgas, so entweichen Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff und es sublimirt ein gelber Körper, dessen Zusammensetzung $= HC^2NS^3$ ist. Dieser Körper wurde **Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Ueberschwefelblausäure** und zuletzt **Xanthanwasserstoffsäure** genannt, da man von der Ansicht ausging, dass auch hier ein eigenthümliches schwefelhaltiges Radical mit Wasserstoff vereinigt und somit die rationelle Formel $= H+C^2NS^3$ sei. Man kann aber in der sogenannten Xanthanwasserstoffsäure eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Cyanbisulfid annehmen und die Formel wäre dann $HS+CyS^2$ zu schreiben. Diese Substanz bildet sich in reichlicher Menge bei der freiwilligen Zersetzung des wasserfreien Schwefelcyanwasserstoffes (siehe oben S. 68). Nach *Völckel* lässt sie sich am besten darstellen, wenn man eine in der Kälte gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium mit ihrem 6—8fachen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt und die Mischung 24 Stunden stehen lässt, in welcher Zeit sich der sogenannte Xanthanwasserstoff als gelbes Pulver ausscheidet. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. — Der Xanthanwasserstoff ist gelb, geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser unlöslich, dagegen löslich in siedendem Wasser, in heissem Alkohol und Aether, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure. Aus der siedenden wässerigen Auflösung scheidet sich der Xanthanwasserstoff beim Erkalten in ausgezeichnet schönen gelben Nadeln aus. Mit den Metalloxydsalzen giebt die Lösung dieses Körpers meistens schön gelb gefärbte Niederschläge, welche $= MeS + CyS^2$ zusammengesetzt sind, wobei Me Metall im Allgemeinen bedeutet; die Niederschläge werden gewöhnlich als Xanthanmetalle $= Me+C^2NS^3$ betrachtet. Mit Ammoniak verbindet sich der Xanthanwasserstoff leicht zu einer Verbindung $= H^3N, HS+CyS^2$. — Wird der Xanthanwasserstoff erhitzt, so fängt er sich bei 140° an zu zersetzen und entwickelt ausser Schwefelcyanwasserstoff auch Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Zugleich bleiben nach *Völckel* je nach der verschiedenen Temperatur, welche man zur Zersetzung anwendet, eigenthümliche Substanzen zurück: bei 145—150° **Melensulfid** $= H^4C^7N^4S^6$ und **Xanthensulfid** $= H^4C^9N^4S^4$, bei 150—180° **Phaiensulfid** $= H^5C^8N^6S^4$ und **Xythensulfid** $= H^7C^8N^9S^4$, bei 180—225° **Leucensulfid** $= H^5C^6N^5S^2$, und bei 290°—300° tritt aller Schwefel als Schwefelkohlenstoff aus und es bleibt als letztes Product der Zersetzung eine weisse, im Wasser schwerlösliche Substanz, das **Poliên** oder **Melamin** $= H^6C^6N^6$ zurück.

Schwefelcyankalium mit Salmiak: Digerirt man eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium mit Salmiak, so erhält man durch wechselseitige Zersetzung Chlorkalium und **Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak** $= H^3N, HS+CyS$ oder sogenanntes **Schwefelcyan-Ammonium** $= H^4N+CyS$, welches eine weisse, an der Luft zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche Salzmasse darstellt. — Erhitzt man aber ein inniges Gemenge von 2 Thln. Salmiak und 1 Theil Schwefelcyankalium, so entweichen, wie bei der Zersetzung des Xanthanwasserstoffes, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nebst Ammoniak und je nach den ver-

schiedenen Temperaturen bleiben verschiedene Producte zurück; so bilden sich nach *Völckel* hierbei z. B. **Alphensulfid** = $H^{10}C^{10}N^{10}S^2$, **Phalensulfid** = $H^{12}C^{12}N^{12}S^2$, **Phelensulfid** = $H^{14}C^{14}N^{14}S^2$, **Argensulfid** = $H^{16}C^{16}N^{16}S^2$ etc. und als letztes Product der Zersetzung bleibt wieder **Poliën** oder **Melamin** (siehe bei Mellan).

Rubeanwasserstoff und Flaveanwasserstoff.

Diese zwei eigenthümlichen Verbindungen enthalten die Elemente von Cyan verbunden mit Schwefel und Wasserstoff. Sie sind ihrer Constitution nach noch nicht mit Bestimmtheit erkannt. Sie bilden sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas und Cyangas.

Der **Rubeanwasserstoff** = $H^2C^2NS^2$ ist von *Wöhler* entdeckt und wird in schönen orangerothen Krystallen erhalten. Zu seiner Darstellung leitet man Schwefelwasserstoffgas und Cyangas gemeinschaftlich in der Weise in Alkohol, dass das Schwefelwasserstoffgas immer vorwaltet. Der Rubeanwasserstoff scheidet sich dann aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt; er ist in heissem Wasser, heissem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löslich, in höherer Temperatur verflüchtigt er sich theilweise ohne Zersetzung und mit essigsaurem Bleioxyd giebt seine Auflösung einen schönen gelben Niederschlag von Rubeanblei = HC^2NS^2Pb.

Der **Flaveanwasserstoff** = $H^3C^4N^2S^3$ ist zuerst von *Gay-Lussac* dargestellt worden durch Vermischen von 2 Maass feuchtem Cyangas und 3 Maass feuchtem Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber. Er bildet sich nach *Völckel,* wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas mit der Vorsicht in Alkohol leitet, dass das Cyangas stets im Ueberschuss vorhanden ist. Der Flaveanwasserstoff krystallisirt in gelben durchsichtigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln, giebt mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag. — Nach *Laurent's* neuesten Untersuchungen ist dieser Körper = HC^2NS, doch stimmt die Berechnung dieser Formel so unvollkommen mit den von *Laurent* gefundenen Resultaten überein, dass sie vor der Hand noch nicht als absolut richtig hingestellt werden kann.

Cyan und Selen: Cyan und Selen stehen in einem analogen Verhältnisse zusammen, wie Cyan und Schwefel. Ein Selen-

cyan konnte noch nicht isolirt erhalten werden; dagegen ist schon von *Berzelius* und in der neuesten Zeit von *Crookes* ein Selencyankalium = KSe+CySe und von Letzterem auch der Selencyanwasserstoff = HSe+CySe dargestellt worden. Das Selencyankalium krystallisirt in Nadeln, ist zerfliesslich, reagirt alkalisch, schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung, giebt mit vielen Metalloxydsalzen Niederschläge, so z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen von Selencyansilber = AgSe+CySe; mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben von Selencyanblei = PbSe+CySe u. s. w. Zersetzt man in Wasser zertheiltes Selencyanblei durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, so erhält man in wässeriger Lösung Selencyanwasserstoff = HSe+CySe. Dieser ist aber sehr unbeständig und zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Selen und Bildung von Blausäure.

Cyan mit den Combustibilien.

Schon oben S. 51 wurde erwähnt, dass das Cyan in chemischer Beziehung ganz die Rolle eines Combustors spiele. Die Verbindungen, die dasselbe mit den verbrennlichen Elementen bildet, zeigen auch in der That alle die Verhältnisse, welche wir bei den Verbrennungsproducten der andern Combustoren zu beobachten gewöhnt sind und es bedarf, um dieses mit Bestimmtheit zu erkennen, nur eines freien, von andern Ansichten nicht befangenen Blickes. Wir nennen die Verbindungen des Cyans mit den Combustibilien **Cyanide.** Die Cyanide schliessen sich den Oxyden, Fluoriden, Chloriden etc. an; sie sind theils **Cyanosäuren,** theils **Cyanobasen,** oder sie können unter Verhältnissen sowohl die Rolle der Cyanosäure, als auch die Rolle der Cyanobasis spielen (so z. B. der Cyanwasserstoff, siehe Verbindungen desselben). Die verschiedenen Cyanide besitzen in hohem Grade das Vermögen, sich wieder zusammen zu **Cyanosalzen** zu vereinigen und kommen hierin zunächst mit den Oxyden, Fluoriden und Sulfiden überein. Da einige dieser Cyanosalze ein etwas auffallendes Verhalten zeigen, wie es in den einzelnen Fällen näher auseinandergesetzt werden soll, so nimmt man gewöhnlich an, dass die Constitution derselben

von der der gewöhnlichen Salze (Ueber die Salze, siehe: „Führer in die unorganische Chemie", S. 63) verschieden sei. Eine solche Annahme ist jedoch überflüssig und alle die unnöthigen, zum Theil sehr complicirten, höchst phantastischen Theorien und Hypothesen, die man hierüber aufzustellen bemüht war und noch ist, dienen gewiss nicht zur Aufklärung, sondern nur zur Verwirrung dieses Gegenstandes und erschweren das Studium der Cyanide in hohem Grade. — Die einfachen Cyanide sind keine Haloidsalze (siehe „Führer in die unorg. Chemie", S. 64), sondern blosse Verbrennungsproducte und ihre gegenseitigen Verbindungen sind keine Doppelcyanide, keine gepaarten Verbindungen, sondern einfache Cyanosalze, entsprechend den Sauerstoffsalzen, Fluorosalzen, Sulfosalzen etc.

Cyan und Wasserstoff: Man kennt nur eine Verbindung, welche nur auf indirectem Wege darstellbar ist:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Wasserstoff = HCy = Wasserstoffmonocyanid, Cyanwasserstoff.

Diese Verbindung entspricht den übrigen Verbrennungsproducten des Wasserstoffes (siehe „Führer in die unorgan. Chemie", S. 175—194).

Wasserstoffmonocyanid, Cyanwasserstoff $= H + C^2N = HCy$.

(Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, Hydrocyansäure).

Aequivalent = 27. Spec. Gew. im flüssigen Zustande = 0,7059 bei 7° od. = 0,6969 bei 18°.
„ „ des Cyanwasserstoffdampfes = 0,9476 *(Gay-Lussac)*.
Wurde 1782 zuerst von *Scheele* dargestellt.

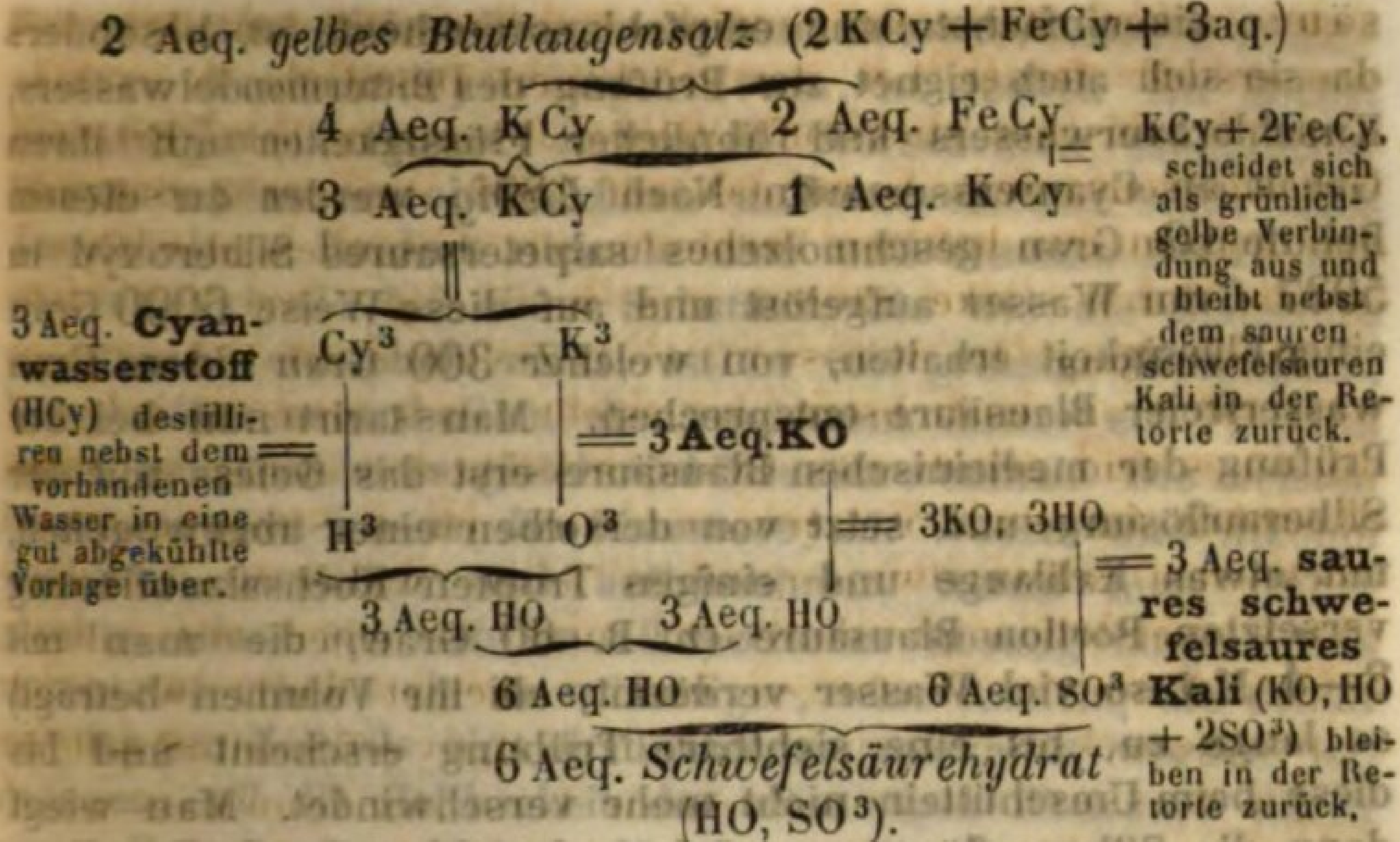
Vorkommen und Bildung: Der Cyanwasserstoff scheint in der Natur nirgends fertig gebildet vorzukommen; er tritt jedoch als Zersetzungsproduct sehr vieler organischer Substanzen häufig auf. Besonders interessant ist seine Bildung aus dem Amygdalin, einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche sich hauptsächlich in den verschiedenen Theilen der Pflanzen findet, die nach *Endlicher* zu der Familie der Amygdaleae gehören; das Amygdalin (siehe dieses) erleidet nämlich leicht eine Art von Gährung, wobei es namentlich in Cyanwasserstoff und in Bittermandelöl zerfällt. — Lässt man Salpetersäure auf organische Substanzen, z. B. auf aetherische

Oele, Zucker, Stärke etc. einwirken, so entsteht ebenfalls Cyanwasserstoff; ferner bei der trockenen Destillation verschiedener organischer stickstoffhaltiger Substanzen, beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak auf 180°, bei der Zersetzung der meisten cyanhaltigen Verbindungen, besonders der Cyanmetalle durch starke Säuren u. s. w.

Darstellung: Im wasserfreien Zustande wird der Cyanwasserstoff am einfachsten dargestellt, dass man über ganz trockenes fein gepulvertes Cyanquecksilber, welches in einer Glasröhre auf etwa 50° erwärmt wird, einen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei wasserfreier Cyanwasserstoffdampf entweicht und in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen und verdichtet wird, während Schwefelquecksilber zurückbleibt, denn $HgCy + HS = HgS + HCy$.

Im wasserhaltigen Zustande kann der Cyanwasserstoff auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Die gewöhnlichste Methode ist jedoch die, das im Handel vorkommende sogenannte gelbe Blutlaugensalz $= 2KCy + FeCy + 3aq.$ (siehe Cyanosalze) mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure zu destilliren. Ein gutes Präparat erhält man durch Destillation von 3 Theilen Blutlaugensalz mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser. Das Blutlaugensalz erleidet hierbei durch die Schwefelsäure nur eine unvollständige Zersetzung, indem alles Cyaneisen und gewöhnlich $^3/_4$ Theile (zuweilen auch $^2/_3$ Theile) des darin enthaltenen Cyankaliums unzersetzt bleiben und als eine grünlich-gelbe, an der Luft schnell blau werdende Verbindung, deren wahrscheinliche Formel $= KCy + 2FeCy$ ist, ausgeschieden werden. Der Theil des Cyankaliums, der zersetzt wird, liefert mit der Schwefelsäure Cyanwasserstoff, der mit dem zugesetzten Wasser überdestillirt, und saures schwefelsaures Kali, welches zurückbleibt, wie das auf nächster Seite angeführte Schema zeigt. Nach *Mohr* hängt es von der Art der Destillation ab, ob mehr oder weniger Cyan des Blutlaugensalzes als Cyanwasserstoff frei wird.

Eigenschaften: Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Er ist äusserst leicht flüchtig, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und siedet bei 26°, 5; bei —15° wird er fest, weiss und krystallinisch. Mit Wasser mischt er sich unter Erwärmung in jedem Verhältniss zu



wässerigem Cyanwasserstoff. Auch in Alkohol und Aether löst er sich leicht auf.

Physiologisches Verhalten: Der Cyanwasserstoff besitzt im wasserfreien Zustande einen augenblicklich betäubenden, die Kehle zusammenschnürenden Geruch, im verdünnten Zustand riecht er angenehm wie Bittermandelöl; sein Geschmack ist anfangs kühlend, hinterher brennend und unangenehm. Er ist eines der fürchterlichsten narkotischen Gifte und wird an Giftigkeit und schneller Wirkung nur vom Nicotin übertroffen. 1 bis 2 Gran eines sehr verdünnten Cyanwasserstoffes sind hinreichend, um den Tod nach dem Genusse zur Folge zu haben. Die Symptome der Vergiftung sollen namentlich bitterer Geschmack im Munde, Unbehaglichkeit, Umdämmerung der Sinne, Athmungsbeschwerden, allgemeine Schwäche, kleiner unregelmässiger Puls, Zuckungen und Convulsionen sein.

Erkennung und Prüfung: (Die Reactionen des Cyanwasserstoffes, sowie der Cyanide überhaupt siehe im analytischen Anhang.) Von besonderer Wichtigkeit ist es in vielen Fällen, schnell und sicher bestimmen zu können, wie viel Cyanwasserstoff oder sogenannte Blausäure in einer Flüssigkeit enthalten ist. Es sind hierzu sehr verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, von welchen allen die in neuerer Zeit von *Liebig* bekannt gemachte Prüfungsmethode auf Blau-

säure die einfachste und empfehlenswertheste ist, besonders da sie sich auch eignet zur Prüfung des Bittermandelwassers, Kirschlorbeerwassers und ähnlicher Flüssigkeiten auf ihren Gehalt an Cyanwasserstoff. Nach *Liebig* werden zu diesem Behufe 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 5937 Gran Wasser aufgelöst und auf diese Weise 6000 Gran einer Flüssigkeit erhalten, von welcher 300 Gran einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen. Man tarirt nun bei der Prüfung der medicinischen Blausäure erst das Gefäss mit der Silberauflösung und setzt von derselben einer abgewogenen, mit etwas Kalilauge und einigen Tropfen Kochsalzauflösung versetzten Portion Blausäure (z. B. 60 Gran, die man mit 3—4 Mal so viel Wasser verdünnt, als ihr Volumen beträgt) so lange zu, bis eine sichtbare Trübung erscheint und bis diese beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Man wiegt dann die Silberauflösung zurück und erfährt durch den Verlust an Gewicht, wie viel man gebraucht hat. Sind z. B. 360 Gran der Silberlösung verbraucht worden, so würden die oben erwähnten 60 Gran von der untersuchten Blausäure 1,20 Gran wasserfreie Blausäure (oder in 100 Theilen 2 Procente) enthalten. Diese Methode gründet sich darauf, dass eine mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit Cyankalium enthält, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte auflöslich sind, wo sich das bekannte Cyansilber-Kalium $= KCy + AgCy$ gebildet hat, das durch überschüssiges Kali keine Zersetzung erleidet. (Auch Salzsäure und Ameisensäure verhindern die Ausführbarkeit dieser Methode nicht, sobald die Flüssigkeit alkalisch reagirt.) Wenn man nun den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt und weiss, wie viel man davon, dem Gewichte oder Volumen nach, einer Alkali und Blausäure haltenden Flüssigkeit hat zusetzen müssen, bis zur Entstehung eines Niederschlages, so kennt man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit; denn ein Aequivalent des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Aeq. wasserfreier Blausäure. Der Anfang des Sichtbarwerdens der Reaction zeigt das Ende der Operation an.

Anwendung: Der Cyanwasserstoff dient in der Chemie zur Darstellung vieler verschiedener Cyanpräparate. Auch in der Medicin wird er im verdünnten Zustande als Heilmittel, doch nur selten angewandt und er ist ein officinelles

Präparat sämmtlicher Pharmacopöen. Die officinelle Blausäure, Acidum hydrocyanatum, ist jedoch ein höchst leichtsinniges Präparat, indem die Vorschriften sämmtlicher Pharmacopöen so oberflächlich und verschieden sind, dass das erhaltene Product niemals eine und dieselbe Stärke besitzt und gerade bei einer Substanz, die wie die Blausäure so äusserst energisch wirkt, ist es von grösster Wichtigkeit, Vorschriften zu ertheilen, die wenigstens immer ein Präparat geben, welches stets gleich viel Blausäure enthält. Die meisten Pharmacopöen lassen die Blausäure mit Wasser und Alkohol verdünnt darstellen und aufbewahren, indem man früher glaubte, dass sie sich in alkoholischer Lösung längere Zeit unzersetzt erhalte als in wässeriger, eine Ansicht, die schon seit langer Zeit als eine irrthümliche anerkannt worden ist; dagegen soll die Haltbarkeit der wässerigen Blausäure durch einen Gehalt einer kleinen Menge von Ameisensäure bedingt sein. — Die Blausäure ist der wirksame Bestandtheil des officinellen Bittermandelwassers, Aqua Amygdalarum amarum, welches aus den durch Pressen von dem fetten Oele befreiten bittern Mandeln durch Destillation mit Wasser gewonnen wird und ausser Blausäure auch Bittermandelöl enthält. Ferner ist die Blausäure in dem officinellen Aqua Lauro-cerasi, Kirschlorbeerwasser, und ähnlichen Producten enthalten. Die Blausäure wird endlich von vielen Lebensmüden oder gegen andere Menschen verbrecherisch Gesinnten als Mittel zur Ausführung ihrer Pläne benutzt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist sehr unbeständig und zersetzt sich selbst bei Abschluss des Lichtes und in vollkommen schliessenden Gefässen sehr schnell; hierbei färbt er sich erst gelb, dann braun und zuletzt scheidet sich eine braune pulverige Substanz aus, während in der Lösung Cyanwasserstoff-Ammoniak oder bei Gegenwart von Wasser ameisensaures Ammoniak zugegen ist. Die braune Substanz wurde von *Johnston* **Azulmsäure** genannt und ihre Formel soll nach demselben $= H^2C^3N^2O^2$ sein; sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen löst sie sich leicht und mit brauner Farbe in Kali; beim Erhitzen zersetzt sie sich und hinterlässt unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak, Paracyan (siehe oben S. 51). Die Azulmsäure wird durch Salpetersäure in einen gelben, geschmacklosen, pulverigen Körper übergeführt, dessen Zusammensetzung $= C^8N^4O$ sein soll; er wurde von *Johnston* **Paracyansäure** genannt. Der wasserhaltige Cyanwasserstoff ist um so beständiger, je verdünnter er ist. Oft zersetzt er sich erst nach Jahren, besonders wenn er im Dunkeln aufbewahrt wird; dann aber tritt ge-

wöhnlich seine Umsetzung plötzlich ein, es scheidet sich Azulmsäure aus und in der Lösung ist ameisensaures Ammoniak.

Leitet man den Cyanwasserstoffdampf durch eine glühende Röhre, so wird Cyangas und Wasserstoffgas gebildet, zugleich wird aber ein Theil des Cyangases zu Stickstoffgas und zu Kohle, die sich ausscheidet, zerlegt.

Leitet man den Cyanwasserstoffdampf zu Kalium, so bildet sich Cyankalium und reines Wasserstoffgas entweicht.

Leitet man Cyanwasserstoffdampf über glühendes Kali, so wird ebenfalls Wasserstoffgas frei und es bilden sich Cyankalium und cyansaures Kali; ebenso verhalten sich reiner Baryt und reiner Aetzkalk.

Leitet man Cyanwasserstoffdampf über glühendes Kupferoxyd, so reducirt sich das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer und es entweichen Stickstoff und Kohlensäuregas und Wasserdampf.

Bringt man wässerige Blausäure mit Metalloxyden in Berührung, so bildet sich Wasser und Cyanmetall: $HCy + MeO = HO + MeCy$.

Wasserfreie Blausäure mit concentrirter Salzsäure vermischt, verwandelt sich rasch in einen krystallinischen Brei, der aus Salmiak und ameisensaurem Ammoniak besteht.

Cyanwasserstoff und Chlor zersetzen sich auf eine sehr interessante Weise, wie in der neuesten Zeit besonders *Wurtz* gezeigt hat. Bekannt ist die Einwirkung des getrockneten Chlorgases auf wasserfreie Blausäure; es bildet sich hierbei festes Chlorcyan (siehe S. 64). Leitet man aber nach *Wurtz* einen langsamen Strom von Chlorgas in verdünnte kalte Blausäure, so bilden sich nach einiger Zeit zwei Flüssigkeitsschichten. Von diesen riecht die obere stark nach Chlorcyan, die untere ist wässerig. Wird die obere Schichte von der untern durch Decanthiren getrennt, mit Wasser von 0° geschüttelt und über Chlorcalcium destillirt, so erhält man als Destillat eine farblose, entzündliche, an der Luft mit violetter Flamme brennende Flüssigkeit, welche schon bei ungefähr 20° siedet und erst in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erstarrt. Diese Flüssigkeit ist $= HCy + 2CyCl$ und wird **Chlorcyanwasserstoff** genannt. Sie ist beständig, lässt sich Jahre lang aufbewahren, sie ist specifisch leichter als Wasser und wird von Chlorgas allmälig vollständig zu festem Chlorcyan zersetzt. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd wird flüssiges Cyanchlorid ausgeschieden (siehe S. 64). Aehnlich wie das Chlor wirkt auch das Brom auf den Cyanwasserstoff ein.

Verbindungen: Gleich den übrigen Verbrennungsproducten des Wasserstoffes (Wasser, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff etc.), ist auch der Cyanwasserstoff durch seine grosse Fähigkeit, mit andern Körpern Verbindungen zu bilden, ausgezeichnet. Er besitzt gleich dem Fluorwasserstoff die Eigenschaft, sich mit mehreren andern Cyaniden zu vereinigen zu Cyanosalzen, in welchen er die Rolle der Basis zu spielen

scheint. Jedenfalls ist der Cyanwasserstoff nicht in der Weise als eine Säure zu betrachten, am wenigsten als eine Wasserstoffsäure, wie es gewöhnlich geschieht, sondern er ist eine indifferente Verbindung gleich dem Wasser und kann je nach den Umständen die Rolle einer Cyanobasis oder die einer Cyanosäure übernehmen (siehe hierüber „Führer in die unorg. Chemie", S. 60). Man kennt bis jetzt folgende Cyanosalze des Cyanwasserstoffes:

$2HCy + Fe\ Cy$ = Wasserstoffeisenmonocyanid.
$3HCy + Fe^2Cy^3$ = Wasserstoffeisensesquicyanid.
$3HCy + Co^2Cy^3$ = Wasserstoffkobaltsesquicyanid.
$3HCy + Cr^2Cy^3$ = Wasserstoffchromsesquicyanid.
$HCy + Pt\ Cy$ = Wasserstoffplatinmonocyanid.
$HCy + Jr\ Cy$ = Wasserstoffiridiummonocyanid.
$HCy + Ag\ Cy$ = Wasserstoffsilbermonocyanid.

Von diesen Verbindungen werden die wichtigeren bei den betreffenden Cyaniden näher beschrieben werden. Die wenigsten Chemiker betrachten dieselben in hier dargestellter Weise als Cyanosalze, sondern sie nehmen gewöhnlich an, dass das Cyan vom Cyanwasserstoff zu dem Metallcyanid übertrete und damit ein Radical bilde, welches sich als Ganzes mit dem Wasserstoff vereinige. So soll das Wasserstoffeisenmonocyanid eine Wasserstoffsäure des hypothetischen, nicht für sich darstellbaren Radicales Ferrocyan $= FeCy^3$ sein und wird daher auch Ferrocyanwasserstoffsäure $= H^2 + FeCy^3$ genannt. Kommt diese Säure mit Metalloxyden in Berührung, so bilden sich Wasser und Ferrocyanmetalle. Z. B. geben Ferrocyanwasserstoffsäure und Kali Wasser und Ferrocyankalium: $H^2 + FeCy^3 + 2KO = K + FeCy^3 + 2HO$. Nach unserer Ansicht zersetzt sich das Wasserstoffeisenmonocyanid in der Weise mit dem Kali, dass sich Kaliumeisenmonocyanid und Wasser bilden: $2HCy + FeCy + 2KO = 2KCy + FeCy + 2HO$. Dass das Kaliumeisenmonocyanid nicht das Kaliumsalz eines besondern Radicals, sondern ein wirkliches Cyanosalz, dessen Basis Cyankalium, dessen Säure Cyaneisen ist, darstellt, wird besonders dadurch zur Gewissheit, dass dasselbe leicht erhalten wird durch blosses Zusammenbringen von Cyaneisen mit Cyankalium. Das Wasserstoffeisensesquicyanid soll ferner ein anderes, ebenfalls hypothetisches Radikal, das sogenannte Ferridcyan $= Fe^2Cy^6$ enthalten und wird dann Ferridcyanwasserstoffsäure $= H^3 + Fe^2Cy^6$ ge-

nannt; das Wasserstoffkobaltsesquicyanid soll **Kobaltidcyanwasserstoffsäure** $= H^3 + Co^2Cy^6$ sein u. s. w. Einen besondern Nutzen gewährt diese Annahme nicht, sondern man wird dadurch im Gegentheil gezwungen, viele hypothetische Körper anzunehmen. Die einfache ungezwungene Betrachtungsweise, nach welcher alle Verbindungen, die aus zwei Cyaniden bestehen, nichts anderes als Cyanosalze sind, verdient daher unstreitig den Vorzug und ist genügend zur Erklärung aller Erscheinungen und Zersetzungen, welche man an diesen Körpern beobachtet.

In der neuern Zeit hat man den Cyanwasserstoff auch mit mehreren **Chloriden** vereinigt. *Wöhler* stellte das *Cyanwasserstoff-Titanchlorid* $= HCy + TiCl^2$ durch blosses Zugiessen von wasserfreier Blausäure zu reinem Chlortitan dar. Beide Körper vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu einer citronengelben, krystallinischen, schon bei 100° ohne Zersetzung sublimirbaren, an der Luft rauchenden und nach Blausäure riechenden Substanz. — *Cyanwasserstoff-Zinnchlorid* $= HCy + SnCl^2$ ist farblos, krystallinisch und leicht sublimirbar. — *Cyanwasserstoff-Antimonchlorid* $= 3HCy + SbCl^5$ ist farblos, krystallinisch und leicht sublimirbar. — *Cyanwasserstoff-Eisenchlorid* $= 2HCy + Fe^2Cl^3$ ist eine braunrothe Masse, welche sich beim Erhitzen zersetzt. *Cyanwasserstoff-Cyanchlorid* ist schon oben S. 78 bei den Zersetzungsproducten der Blausäure durch Chlor als **Chlorcyanwasserstoff** $= HCy + 2CyCl$ beschrieben worden.

Mit **Ammoniak** vereinigt sich der Cyanwasserstoff sehr leicht, wenn die Gase beider Körper mit einander in Berührung kommen, zu *Cyanwasserstoff-Ammoniak* $= H^3N, HCy$ (Cyanammonium H^4N, Cy). Dieselbe Verbindung wird auch bei der Sublimation eines Gemenges gleicher Aequivalente Cyankalium und Salmiak erhalten. Sie kann in Würfeln krystallisiren, ist weiss, sehr flüchtig, riecht nach Cyanwasserstoff und Ammoniak, zersetzt sich aber äusserst leicht.

Cyan und Kalium: Beide Körper vereinigen sich nur in einem Verhältnisse:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Kalium $=$ KCy $=$ **Kaliummonocyanid, Cyankalium.**

Kaliummonocyanid, Cyankalium = K + C^2N = KCy.

(Blausaures Kali.)

Aequivalent = 65,2. Spec. Gew. = ?

Bildung und Darstellung: Das Cyankalium bildet sich direct, wenn man reines Kalium in Cyangas erwärmt; es bildet sich ferner, wenn man stickstoffhaltige organische Substanzen verkohlt und die erhaltene Kohle mit kohlensaurem Kali glüht, oder wenn man über ein glühendes Gemenge von reiner Holzkohle und kohlensaurem Kali einen Strom von atmosphärischer Luft leitet; auch in Hohöfen erzeugt es sich zuweilen in bedeutender Menge. Zur Darstellung des Cyankalium's wendet man im Kleinen das gelbe Blutlaugensalz an, indem man 3 Theile desselben in heller Rothglühhitze so lange mit 1 Theil kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, bis die Masse ruhig fliesst. Hierauf nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn mehrmals gelinde auf, damit sich das Eisen leichter zu Boden setzt und giesst es dann durch einen fein durchlöcherten heissen Löffel in ein hochwandiges Gefäss von Porzellan oder Eisen. Nach dieser Methode ist jedoch das erhaltene Cyankalium stets mit cyansaurem Kali verunreinigt. Chemisch rein kann es nur erhalten werden, wenn man eine alkoholische Auflösung von Kali mit Cyanwasserstoff sättigt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Cyankalium krystallisirt aus seiner wässerigen Auflösung in farblosen wasserfreien Würfeln oder Octaëdern. In höherer Temperatur schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. In Alkohol ist es beinahe unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden, scharf alkalisch schmeckenden, nach Blausäure riechenden Flüssigkeit auf. Innerlich genossen wirkt es als heftiges Gift in ähnlicher Weise wie die reine Blausäure.

Anwendung: Das Cyankalium wird in der neuern Zeit besonders in der analytischen Chemie sehr häufig angewandt und ist in dieser Beziehung bei der Trennung mehrerer Körper von einander ganz unentbehrlich geworden. So beruht z. B. eine der besten Methoden der Scheidung von Nickel und Kobalt auf dem verschiedenen Verhalten dieser Körper zu Cyankalium. Das Cyankalium ist eines der

vorzüglichsten Reductionsmittel, indem es andern Körpern, besonders Metalloxyden, beim Zusammenschmelzen mit denselben den Sauerstoff entzieht und das Metall rein ausscheidet. In dieser Hinsicht hat es auch eine Anwendung in der gerichtlichen Chemie gefunden, indem man es zuweilen benutzt, um durch Zusammenschmelzen desselben mit Substanzen, in welchen man Arsen vermuthet, das Arsen im reinen Zustande abzuscheiden. In der Technik dient das Cyankalium zur Auflösung von Cyansilber und Cyangold, indem die erhaltenen Lösungen zur galvanischen Versilberung und Vergoldung mit grossem Vortheile angewandt werden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Cyankalium erträgt bei abgehaltener Luft erhitzt die höchsten Temperaturen ohne Zersetzung, wird es bei Zutritt der Luft geglüht, so oxydirt es sich unter Absorption von Sauerstoffgas allmälig zu cyansaurem Kali. Das Cyankalium lässt sich Jahre lang ohne Zersetzung aufbewahren, sobald es trocken ist; ist es dagegen feucht, so zerfällt es bei abgehaltener Luft zu ameisensaurem Kali und zu Ammoniak, indem Wasser hierbei zersetzt wird: $KCy + 4HO = KO + C^2HO^3$ und H^3N. Lässt man es bei Zutritt der Luft liegen, so zieht es Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an und zerfliesst allmälig. Durch die Kohlensäure der Luft wird es nämlich zersetzt, indem sich kohlensaures Kali bildet, während zugleich Cyanwasserstoff entweicht. Also je nach der Art und Weise, in welcher sich das Cyankalium zersetzt, beobachtet man hierbei entweder einen Geruch nach Ammoniak oder einen Geruch nach Blausäure.

Verbindungen: Das Cyankalium ist in hohem Grade verbindungsfähig und vereinigt sich als Cyanobasis mit fast allen übrigen Cyaniden zu eigenthümlichen Cyanosalzen, von welchen einige der wichtigern bei den betreffenden Cyaniden betrachtet werden.

Cyan mit Natrium: Das Cyan bildet mit dem Natrium eine ganz analoge Verbindung, wie mit dem Kalium, das Cyannatrium $= NaCy$, welches als eine weisse zerfliessliche Masse erscheint.

Cyan mit Baryum, Strontium und Calcium: Die Verbindungen von Baryum, Strontium und Calcium mit Cyan sind äusserst unbeständig und wenig untersucht.

Cyan mit Eisen: Diese beiden Körper besitzen eine grosse Verwandtschaft zusammen und können sich zu zwei verschiedenen Verbindungen vereinigen:

1 Aeq. Cyan + 1 Aeq. Eisen = FeCy = Eisenmonocyanid, einfach Cyaneisen.

2 Aeq. Cyan + 3 Aeq. Eisen = Fe^2Cy^3 = Eisensesquicyanid, anderthalb Cyaneisen.

1. Eisenmonocyanid, einfach Cyaneisen =Fe + C^2N = FeCy.

(Eisencyanür.)

Aequivalent = 54.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung, Umsetzungen und Zersetzungen: Im reinen Zustande ist diese Verbindung wenig bekannt. Setzt man zu einer Auflösung von Cyaneisenkalium eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei abgehaltener Luft, so entsteht ein weisser, an der Luft rasch blau werdender Niederschlag von einfach Cyaneisen, welches aber nach *Berzelius* stets viel Cyankalium enthält. Rein kann diese Verbindung erhalten werden, wenn man Wasserstoffeisenmonocyanid mit Wasser einige Zeit kocht, oder wenn man dasselbe im trockenen Zustande auf etwa 120° erhitzt, wobei der Cyanwasserstoff entweicht, während das Eisenmonocyanid zurückbleibt. Dasselbe ist ein graulich weisses, im Wasser unlösliches Pulver, welches bei Digestion mit Kalilauge zersetzt wird zu Cyaneisenkalium, welches in Lösung geht, und zu Eisenoxydul, welches ausgeschieden wird.

Verbindungen: Das Cyaneisen ist sehr verbindungsfähig und bildet mit den übrigen Cyaniden meistens sehr beständige Eisencyansalze. Von diesen sind hier folgende erwähnungswerth:

Cyaneisen mit Cyanwasserstoff = 2HCy + FeCy.

Diese Verbindung ist gewöhnlich unter dem Namen Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure bekannt, sie kann auch Wasserstoffeisenmonocyanid genannt werden. Sie wurde von *Porret* entdeckt und wird nach *Posselt* am reinsten dargestellt, wenn man sich eine concentrirte, vollständig gesättigte Auflösung von Blutlaugensalz in ausgekochtem Wasser darstellt und dieselbe in der Kälte mit luft-

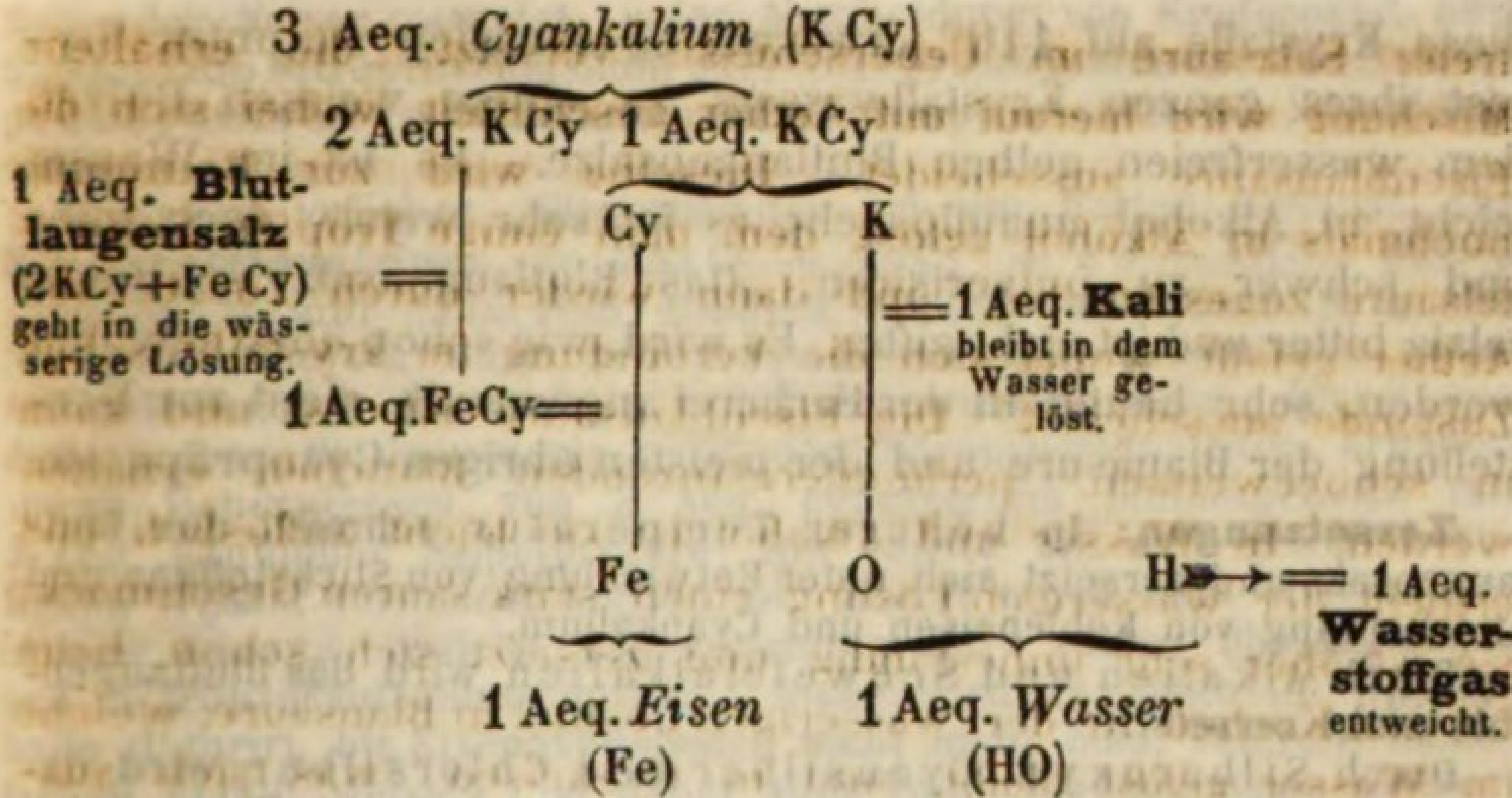
freier Salzsäure im Ueberschusse versetzt; die erhaltene Mischung wird hierauf mit Aether geschüttelt, wobei sich die Eisenblausäure ausscheidet. Dieselbe wird zur Reinigung nochmals in Alkohol gelöst, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, und dann wieder durch Zusatz von Aether gefällt, wobei sich die Verbindung im krystallinischen Zustande ausscheidet. Die Eisenblausäure ist fest und kann in schneeweissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden. In Wasser und Alkohol ist sie leicht auflöslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen stark sauren Geschmack; sie ist aber sehr unbeständig und zersetzt sich schon beim blossen Kochen in der wässerigen Lösung in Blausäure, welche im Wasser gelöst bleibt, und in Cyaneisen, was sich ausscheidet. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie in höherer Temperatur; denn schon wenige Grade über 100° zerfällt sie in Blausäure, welche entweicht, und in Cyaneisen, welches zurückbleibt. An der Luft verändert sie sich sehr rasch, besonders im feuchten Zustande; sie wird erst gelblich, bläulich und zuletzt blau, indem sie sich in Berlinerblau (siehe unten) umwandelt.

Cyaneisen mit Cyankalium $= 2KCy + FeCy$.

Diese Verbindung wird auch **gelbes Blutlaugensalz**, Cyaneisenkalium, eisenblausaures Kali, Kalium-Eisencyanür etc. genannt; sie kann auch Kaliumeisenmonocyanid genannt werden und ist eines der wichtigsten Cyanpräparate, da sie in der Chemie zur Darstellung beinahe aller übrigen Cyanverbindungen dient und in der Färberei eine bedeutende und wichtige Anwendung findet.

Bildung und Darstellung: Das Blutlaugensalz bildet sich stets, wenn Cyankalium, welches auf irgend eine Weise dargestellt worden ist, mit Wasser und metallischem Eisen oder Schwefeleisen in Berührung gebracht wird. Das Eisen löst sich hierbei bei abgehaltener Luft leicht auf unter Zersetzung von Wasser, Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Kali und Blutlaugensalz. (Siehe das Schema auf folgender Seite.)

Noch leichter als das metallische Eisen löst sich das Schwefeleisen in dem Cyankalium auf unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz und Schwefelkalium. Das Blutlaugensalz bildet sich ferner direct, wenn man Cyaneisen in Cyankalium auflöst, oder wenn man Berlinerblau mit siedender



Kalilauge behandelt, oder wenn man Wasserstoffeisenmonocyanid mit Kali in Berührung bringt, wobei sich ausser dem Blutlaugensalz zugleich auch Wasser bildet; denn (2HCy + FeCy) + 2KO = (2KCy + FeCy) + 2HO u. s. w. Es wird fabrikmässig dargestellt durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 100 Thln. Pottasche, 80 Thln. Thierkohle und 2—4 Thln. Eisen bei möglichst abgehaltener Luft in eisernen Tiegeln. Hierbei wird die Masse fortwährend umgerührt, damit sie nicht übersteigt, indem sich sehr viel Kohlenoxydgas entwickelt. Die Operation ist beendigt, wenn das Ganze ruhig fliesst. Die erhaltene Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Der bei dieser Darstellungsmethode stattfindende Vorgang beruht zunächst auf der Bildung von Cyankalium; durch Einwirkung der stickstoffhaltigen thierischen Kohle auf das kohlensaure Kali und erst wenn nachher das Gemenge mit Wasser ausgelaugt wird, bildet sich nach *Liebig* auf die in obigem Schema erklärte Weise durch Einwirkung des Cyankaliums auf das metallische Eisen das gelbe Blutlaugensalz: denn nach *Liebig* kann man nicht annehmen, dass sich das Blutlaugensalz schon beim Schmelzen der Masse bildet, da dieses Salz doch in der Glühhitze zersetzt wird.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung: Das Blutlaugensalz krystallisirt im tetragonalen Systeme in grossen quadratischen Säulen oder Tafeln von schöner citronengelber Farbe und enthält dann 3 Aeq. Krystallwasser, so dass seine Formel = 2KCy + FeCy + 3 aq. ist. Werden

diese Krystalle auf 110° erwärmt, so zerfallen sie unter Verlust ihres ganzen Krystallwassers zu einem weissen Pulver, dem wasserfreien gelben Blutlaugensalze. Es ist im Wasser leicht, in Alkohol unauflöslich; es ist sehr weich, doch zähe und schwer zu pulverisiren. Das Blutlaugensalz schmeckt salzig bitter und ist nicht giftig. Es wird, wie schon oben erwähnt worden, sehr häufig in der Färberei angewandt, dient zur Darstellung der Blauäsure und der meisten übrigen Cyanpräparate.

Zersetzungen: In höherer Temperatur schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich unter Entwicklung von Stickstoffgas und Abscheidung von Kohleneisen und Cyankalium.

Durch Alkalien und Schwefelalkalien wird das Blutlaugensalz nicht zersetzt.

Durch Silberoxyd, Cyansilber und Chlorsilber wird dagegen das Blutlaugensalz zersetzt, ebenso durch Quecksilberoxyd.

Durch Säuren, besonders durch Schwefelsäure, wird das Blutlaugensalz in der Wärme zersetzt unter Entwicklung von Blausäure (siehe Darstellung der Blausäure).

Durch Chlor: Die Einwirkung des Chlorgases auf das gelbe Blutlaugensalz siehe unten bei der Darstellung des rothen Blutlaugensalzes.

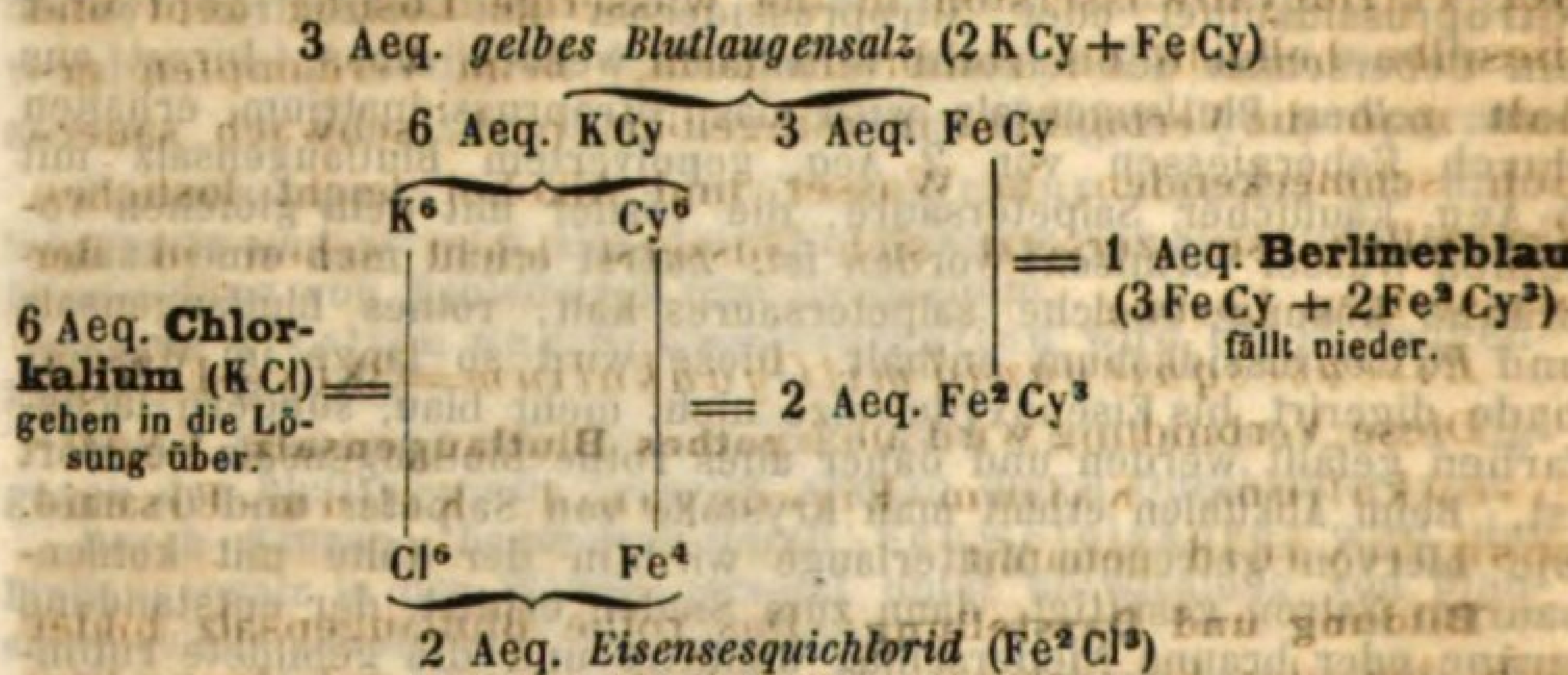
Durch Salpetersäure: Die Einwirkung der Salpetersäure ist in der neuesten Zeit Gegenstand sehr interessanter und wichtiger Untersuchungen gewesen, und es haben dieselben zu folgenden Resultaten geführt: *Playfair* zeigte durch seine ausgezeichneten Untersuchungen, dass wenn man Salpetersäure auf Blutlaugensalz einwirken lässt, sich anfangs Stickstoffoxydgas in reichlicher Menge enwickelt; sobald aber diese Entwicklung aufgehört hat, so treten von flüchtigen Producten Cyangas, Blausäure, Stickstoffgas, Kohlensäure und wahrscheinlich auch Cyansäure auf. Zugleich färbt sich die Lösung dunkelroth und setzt beim Abkühlen zuerst Salpeter und später Oxamid ab; mit Eisenoxydulsalzen giebt sie dann keinen blauen, sondern einen schieferfarbigen Niederschlag. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit enthält nun nach *Playfair* eine neue Verbindung, welcher ein eigenthümliches Radical, das *Playfair* **Nitroprussid** nannte, zu Grunde liegen soll. Dieses Nitroprussid ist nach *Kyd's* neueren Analysen $= Fe^2Cy^5NO$; dasselbe ist jedoch im reinen Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Metallen oder auch mit Wasserstoff; so soll es mit Wasserstoff den Nitroprussidwasserstoff $= 2H + Fe^2Cy^5NO$, mit Metallen $=$ Me die **Nitroprussidmetalle** $= 2Me + Fe^2Cy^5NO$ oder $= 2MeCy + Fe^2Cy^3 + NO$ bilden. Die Nitroprussidverbindungen sind ausgezeichnet durch ihre rubinrothe Farbe; sie werden aus ihrer wässerigen Auflösung durch Alkohol nicht gefällt. Die im Wasser löslichen sind krystallisirbar, unlöslich sind die Verbindungen mit Silber, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink, und zwar ist das Nitroprussidsilber röthlich weiss, in Ammoniak leicht löslich, durch Salzsäure und Alkalien leicht zersetzbar; das Nitroprussidkupfer ist blassgrün, wird im Licht schiefergrau und wird sehr leicht durch

Kali oder Natron zersetzt, unter Abscheidung von Kupferoxyd und Bildung von Nitroprussidkalium oder Nitroprussidnatrium; das Nitroprussideisen ist lachsfarbig, das Nitroprussidzink ist röthlich weiss.

Von den löslichen Nitroprussiden ist am besten bekannt das **Nitroprussidnatrium** $= 2NaCy + FeCy^3 + NO + 4HO$. Dieses kann leicht und ganz rein erhalten werden durch Zersetzung von Nitroprussidkupfer oder Nitroprussideisen mit Aetznatron, wobei ein Ueberschuss des letztern vermieden werden muss. Direct aus dem gelben Blutlaugensalz wird das Nitroprussidnatrium erhalten durch Uebergiessen von 2 Aeq. gepulvertem Blutlaugensalz mit 5 Aeq. käuflicher Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt worden ist. Zuerst erhält man eine kaffeebraune Lösung, welche salpetersaures Kali, rothes Blutlaugensalz und Nitroprussidkalium enthält. Diese wird so lange im Wasserbade digerirt, bis Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern lachsfarben gefällt werden und daher alles rothe Blutlaugensalz zerstört ist. Beim Abkühlen erhält man Krystalle von Salpeter und Oxamid. Die hiervon getrennte Mutterlauge wird in der Kälte mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann zum Sieden erhitzt, der entstandene grüne oder braune Niederschlag abfiltrirt und die gebildete rubinrothe Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Die ersten Krystalle sind salpetersaures Kali und salpetersaures Natron, die letzten sind rhombische rubinrothe Säulen von Nitroprussidnatrium. Dieses Salz ist luftbeständig, es braucht nur $2^1/_2$ Theile kaltes und noch weniger siedendes Wasser zur Auflösung und ist sowie alle andern im Wasser löslichen Prusside dadurch ausgezeichnet, dass es beim Uebergiessen seiner Lösung mit einer wässerigen Lösung eines Schwefelalkalis eine prachtvoll purpurroth bis blau gefärbte Flüssigkeit giebt, die so intensiv gefärbt ist, dass sie von *Playfair* als bestes Reagens zur Entdeckung löslicher Sulfide betrachtet wird, was wir jedoch nicht bestätigen können, da die Färbung sehr unbeständig ist und besonders in wässeriger Auflösung sehr schnell verschwindet, und ausserdem tritt sie immer nur dann ein, wenn das Schwefelmetall im Ueberschusse zugegen ist. Die löslichen Schwefelmetalle, besonders Schwefelkalium und Schwefelnatrium sind daher gute Reagentien auf die Prusside, dagegen können nicht umgekehrt die Prusside als Reagentien zu Entdeckung der Sulfide benutzt werden. Durch Aetzkali wird die rothe Farbe des Nitroprussidnatriums, sowie der andern löslichen Prusside in orange umgewandelt und beim Kochen entwickelt sich Stickstoffgas und es bilden sich Eisenoxyd, Eisencyanmetall und salpetrigsaures Kali. Ueberschüssiges Ammoniak entwickelt schon in der Kälte Stickstoffgas, während eine schwarze unkrystallisirbare Substanz zurückbleibt.

Durch Metalloxydsalze: Setzt man zu der Auflösung des gelben Blutlaugensalzes Lösungen von Metalloxydsalzen, so entstehen sehr verschiedenfarbige Niederschläge, welche meistens Verbindungen sind von Cyaneisen mit dem Cyanmetall des angewandten Metalloxydes. So entsteht mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein rothbrauner Niederschlag von Cyaneisenkupfer $= 2CuCy + FeCy$; mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein weisser Niederschlag von

Cyaneisenblei $=2PbCy + FeCy$ u. s. w. Mit Eisenoxydulsalzen entsteht ein weisslicher, an der Luft blau werdender Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen oder mit Eisensesquichlorid (Fe^2Cl^3) entsteht ein sehr schöner dunkelblauer Niederschlag, sogenanntes Berlinerblau $= 3FeCy + 2Fe^2Cy^3$ oder Eisencyanür-Cyanid. Die Bildung dieser Verbindung bei Einwirkung des Eisensesquichlorides auf gelbes Blutlaugensalz lässt sich durch folgendes Schema erklären:



(Das Weitere über Berlinerblau siehe unten bei den Verbindungen des Eisensesquicyanides.)

Das Cyaneisen bildet mit Cyannatrium, Cyanbaryum etc. ähnliche im Wasser lösliche Verbindungen, wie mit Cyankalium.

2. Eisensesquicyanid, anderthalb Cyaneisen $= Fe + C^6N^3 = Fe^2Cy^3$

(Eisencyanid.)

Aequivalent = 134.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung, Umsetzungen und Zersetzungen: Gleich dem einfachen Cyaneisen ist auch diese Verbindung nur wenig im reinen Zustande bekannt; sie soll sich in Verbindung mit Wasser als dunkelgrünes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver ausscheiden, wenn man eine wässerige Lösung von Wasserstoffeisensesquicyanid einige Zeit kocht. Ihre Zusammensetzung ist dann nach *Posselt* $=3HO + Fe^2Cy^3$.

Verbindungen: Das Eisensesquicyanid besitzt gleich dem Eisenmonocyanid in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit andern Cyaniden zu Cyanosalzen zu vereinigen. Von diesen sind folgende erwähnungswerth:

Eisensesquicyanid mit Cyanwasserstoff $=3HCy + Fe^2Cy^3$.

Diese Verbindung wird gewöhnlich auch rothe Eisenblausäure, Ferridcyanwasserstoffsäure genannt. Sie kann dargestellt werden durch vorsichtiges Zersetzen von Blei-Eisensesquicyanid $= 3\,PbCy + Fe^2Cy^3$ mit Schwefelsäure, wobei das Blei als schwefelsaures Bleioxyd niederfällt, während der Ferridcyanwasserstoff in die wässerige Lösung geht und dieselbe hellgelb bis rothbraun färbt. Beim Verdampfen erhält man die Verbindung in rothgelben, herb, schwach säuerlich schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen, sie zersetzt sich äusserst leicht schon in der wässerigen Lösung.

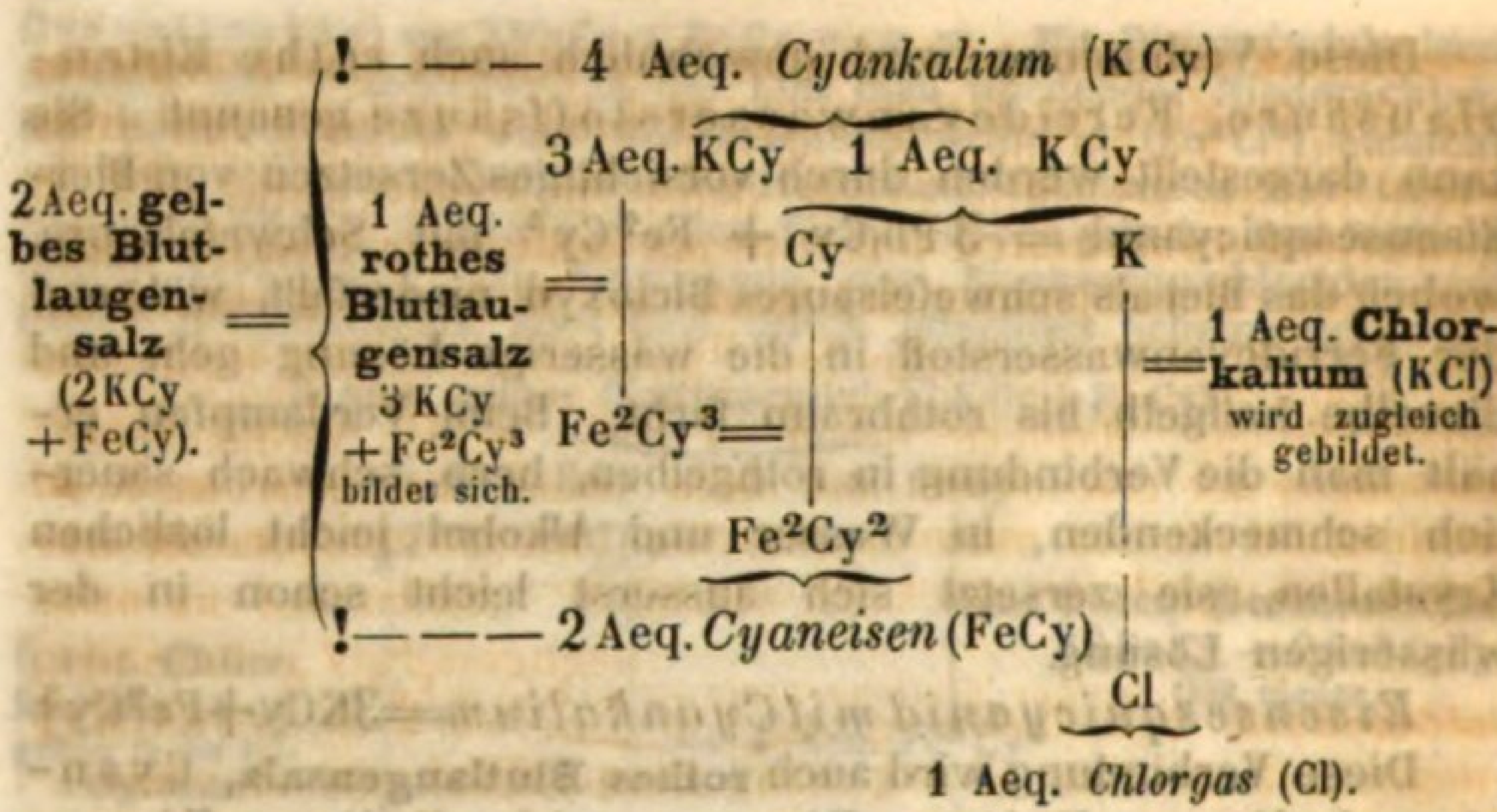
Eisensesquicyanid mit Cyankalium $= 3KCy + Fe^2Cy^3$.

Diese Verbindung wird auch **rothes Blutlaugensalz**, Cyaneisenkalium, Kalium-Eisencyanid, Kalium-Eisensesquicyanid genannt.

Bildung und Darstellung: Das rothe Blutlaugensalz bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure und besonders auch des Chlorgases auf gelbes Blutlaugensalz. Zur Darstellung leitet man in eine gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalze so lange und unter fleissigem Umrühren einen Strom von Chlorgas, bis sich die Flüssigkeit schön roth gefärbt hat und bis eine herausgenommene Probe derselben mit Eisenoxydsalzen keinen blauen Niederschlag mehr, sondern nur eine braune Flüssigkeit giebt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, so ist die Bildung des rothen Blutlaugensalzes bewirkt und durch Zuleiten von mehr Chlorgas würde dasselbe selbst wieder zerlegt, daher es von Wichtigkeit ist, weder zu wenig noch zu viel Chlorgas hinzuzuleiten. Die erhaltene rothe Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von etwas Aetzkali rasch concentrirt, filtrirt und dann zum Abkühlen hingestellt. Beim Erkalten erhält man Krystalle des Salzes, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Der Zusatz von etwas Kalilösung beim Eindampfen wird von *Posselt* sehr empfohlen.

Die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in rothes durch Chlorgas lässt sich leicht durch das auf Seite 90 stehende Schema erklären.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten und Anwendung: Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt in grossen rubinrothen säulenförmigen Krystallen, welche dem rhombischen Systeme angehören und kein Krystallwasser enthalten. In Wasser ist



das Salz leicht, in Alkohol nur sehr wenig löslich, so dass es aus der wässserigen Auflösung durch Alkohol gefällt werden kann. Es wirkt innerlich genossen nicht giftig und schmeckt eigenthümlich herb. Es dient besonders in der analytischen Chemie als Reagens zur Entdeckung der Eisenoxydulsalze.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das rothe Blutlaugensalz lässt sich im trockenen Zustande ohne Zersetzung aufbewahren, dagegen zersetzt es sich in wässeriger Auflösung oder im feuchten Zustande, besonders wenn es mit organischen Substanzen in Berührung kommt, sehr leicht und verwandelt sich unter Abscheidung von Berlinerblau in gelbes Blutlaugensalz. In höherer Temperatur wird es ebenfalls rasch verändert. Schon wenn man dasselbe in die Flamme einer brennnenden Kerze hält, so entzündet und zersetzt es sich unter Funkensprühen; bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert es Stickstoffgas, Cyangas und es bleibt erst gelbes Blutlaugensalz und bei stärkerem Erhitzen Cyankalium und Kohlenstoffeisen zurück.

Durch Alkalien wird es nur langsam verändert.

Durch Schwefelwasserstoff wird es zersetzt unter Bildung von Blausäure und einfach Cyaneisenkalium und unter Abscheidung von Schwefel und Cyaneisen (?).

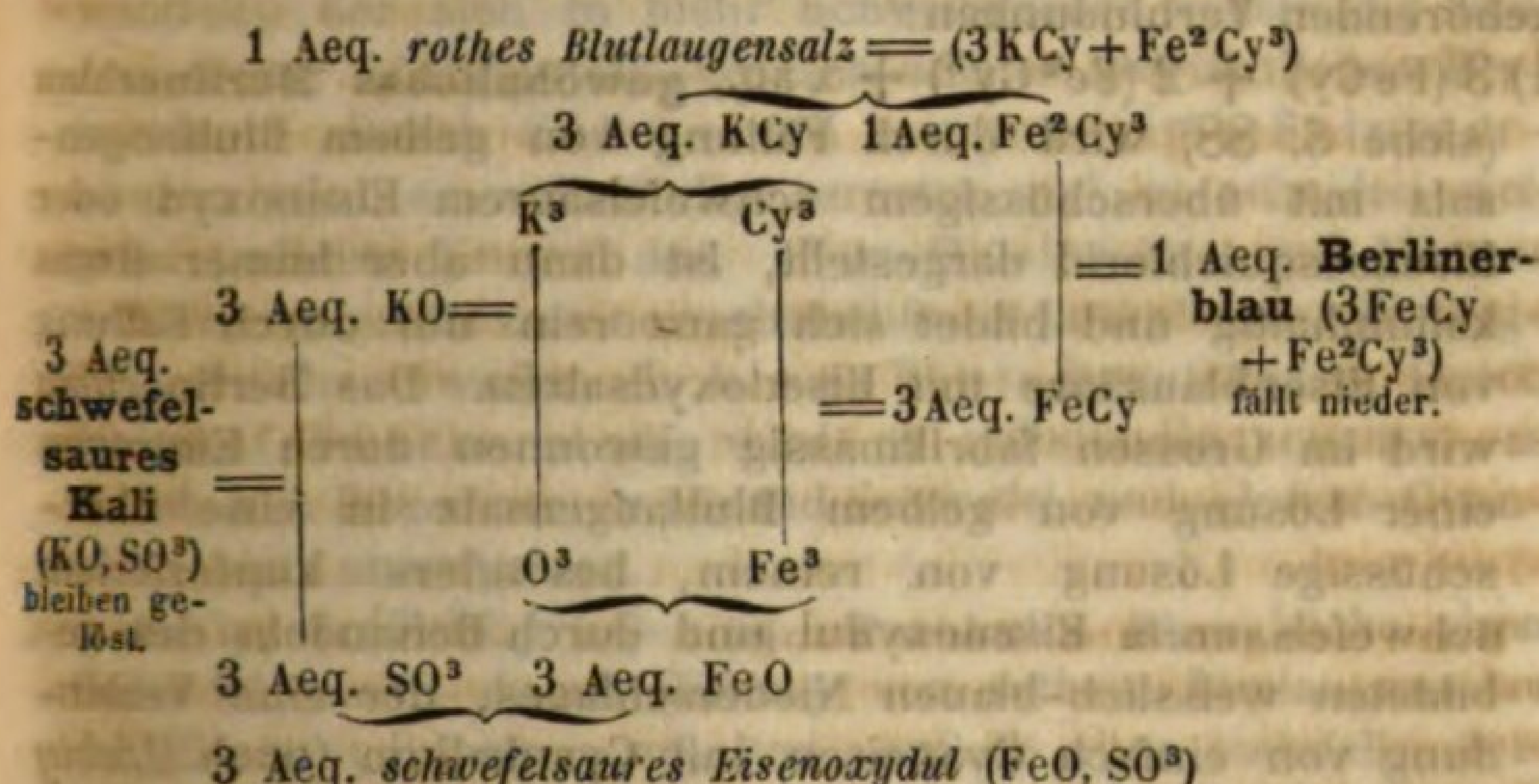
Durch Chlorgas wird es vollständig zersetzt und es scheidet sich ein grünes geschmackloses Pulver, das sogenannte Berlinergrün (siehe unten beim Berlinerblau) aus.

Durch Säuren erleidet es ähnliche Veränderungen, wie das gelbe Blutlaugensalz.

Schwefelsäure entwickelt etwas Blausäure und im concentrirten Zustande Kohlenoxydgas daraus, Salpetersäure verwandelt es in **Nitroprussidkalium** (siehe oben S. 86).

Durch Metalloxyde: Setzt man zu einer Lösung des rothen Blutlaugensalzes die Auflösungen der verschiedenen Metalloxydsalze

so entstehen sehr verschiedenfarbige Niederschläge, welche meistens Verbindungen sind von Eisensesquicyanid mit dem Cyanmetall des angewandten Metalloxydes. So entsteht z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein schmutzig gelber Niederschlag von Kupfereisensesquicyanid $= 3CuCy + Fe^2Cy^3$, mit essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag von Bleieisensesquicyanid u. s. w. Mit Eisenoxydsalzen giebt das rothe Blutlaugensalz keinen Niederschlag, sondern nur eine röthlich braune Färbung; dagegen bringt es selbst in den verdünntesten Auflösungen der Eisenoxydulsalze einen schön blau gefärbten Niederschlag hervor von einem sogenannten Berlinerblau, dessen Bildung sich durch folgendes Schema erklären lässt:



Es geht hieraus hervor, dass das Berlinerblau, welches sich bildet bei der Einwirkung eines Eisenoxydsalzes auf gelbes Blutlaugensalz (siehe Schema S. 88), eine andere Zusammensetzung besitzt, als dasjenige, was sich bei der Einwirkung eines Eisenoxydulsalzes auf rothes Blutlaugensalz bildet und welches letztere, zum Unterschiede von dem erstern oder dem eigentlichen Berlinerblau, zuweilen auch Turnbull's Blau genannt wird.

Verbindungen: Das rothe Blutlaugensalz ist wie das gelbe im Allgemeinen nicht verbindungsfähig, nach *Preuss* soll es mit Jodkalium eine olivengrün gefärbte Verbindung bilden.

Eisensesquicyanid mit Eisenmonocyanid.

Die beiden Cyanide des Eisens sind durch ihre gegenseitige Verwandtschaft ausgezeichnet und sie vereinigen sich in mehreren Verhältnissen zu Verbindungen, welche allgemein unter dem Namen **Berlinerblau, Eisencyanür-Cyanid** bekannt und in der Färberei ihrer schönen blauen Farbe wegen unentbehrlich geworden sind. Die Berlinerblau werden theils

erhalten durch Fällung von gelbem oder rothem Blutlaugensalze mit Eisenoxyd oder Eisenoxydulsalzen (siehe S. 88 und S. 91), theils bilden sie sich bei den meisten Zersetzungen eisenhaltiger Cyanverbindungen. Die Berlinerblau besitzen je nach der Art und Weise ihrer Darstellung eine sehr verschiedene Zusammensetzung, sie enthalten stets Wasser und ausser diesem häufig auch noch Kalium chemisch gebunden. In dem letzteren Falle sind sie dann als Verbindungen von Eisencyanür-Cyanid mit gelbem oder rothem Blutlaugensalze zu betrachten. Folgende sind die wichtigsten hierher gehörenden Verbindungen:

1) $3(FeCy) + 2(Fe^2Cy^3) + x$ aq., **gewöhnliches Berlinerblau** (siehe S. 88) wird durch Fällung von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisensesquichlorid dargestellt, ist dann aber immer etwas kaliumhaltig und bildet sich ganz rein nur durch Fällung von Eisenblausäure mit Eisenoxydsalzen. Das Berlinerblau wird im Grossen fabrikmässig gewonnen durch Eintragen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine überschüssige Lösung von reinem, besonders kupferfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul und durch Behandeln des gebildeten weisslich-blauen Niederschlages, der eine Verbindung von einfach Cyaneisen mit Cyankalium (nach *Liebig* $= KCy + 5FeCy$, s. oben S. 88) ist, mit siedender Salpetersäure oder mit Chlor, wodurch das darin enthaltene Kalium gelöst und ein sehr schönes Berlinerblau gebildet wird. Dasselbe wird gesammelt, abgepresst, dann in vierseitige längliche Stückchen geschnitten und bei gelinder Temperatur getrocknet.

Das Berlinerblau ist im frisch gefällten Zustande sehr schön dunkelblau und voluminös; beim Eintrocknen schrumpft es stark zusammen und nimmt auf seiner Oberfläche, besonders wenn es rein ist, einen eigenthümlichen Kupferglanz an (Pariserblau); es ist unkrystallinisch, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren ganz unauflöslich, in höherer Temperatur zersetzt es sich leicht; bei abgehaltener Luft beginnt die Zersetzung schon bei 200°, es bilden sich Wasser, dann Cyanwasserstoff-Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, und es bleibt zuletzt Kohlenstoffeisen $= Fe^2C^3$ zurück. Bei Zutritt der Luft erhitzt, zersetzt es sich unter schwacher Feuererscheinung, und wird es mit einem

glühenden Körper in Berührung gebracht, so verglimmt es wie Zunder. Das Berlinerblau wird leicht schon durch das Sonnenlicht zersetzt und entfärbt; sehr leicht zersetzen dasselbe Alkalien und kohlensaure Alkalien, besonders reines Kali unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz und Abscheidung von Eisenoxyd-Oxydul. Auch durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Silberoxyd wird es unter Bildung von Cyanquecksilber oder Cyansilber grösstentheils zersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in einen weissen Brei umgewandelt, der sich in mehr Schwefelsäure vollständig löst. Aus dieser Lösung fällt Wasser wieder gewöhnliches Berlinerblau. Durch Chlor- und concentrirte Salpetersäure wird es vollständig zersetzt und es scheiden sich grün gefärbte Körper aus. Von Oxalsäure und Wasser wird es aufgelöst zu einer sehr schönen dunkelblauen Flüssigkeit, welche zuweilen als blaue Tinte benutzt wird. Durch Schwefelwasserstoff wird es vollständig zersetzt, es bildet sich Blausäure, während Schwefel und einfach Cyaneisen sich ausscheiden.

2) $3\,(FeCy) + (Fe^2Cy^3) + x\,aq.$, **Turnbull's Blau** (siehe oben Seite 91) wird durch Fällung von rothem Blutlaugensalze mit Eisenoxydulsalzen erhalten, enthält aber ebenfalls stets Kalium. *Völckel* fand einen solchen Niederschlag $= 4\,(3FeCy + Fe^2Cy^3) + (3KCy + Fe^2Cy^3)$ zusammengesetzt. Das sogenannte Turnbull's Blau ist etwas heller als das Berlinerblau, verhält sich im Uebrigen wie das obige, nur dass es mit Kalilösung erhitzt kein gelbes, sondern rothes Blutlaugensalz giebt.

3) $2\,[3\,(FeCy) + 2\,(Fe^2Cy^3)] + [2KCy + FeCy] + x\,aq.$

$3\,[3\,(FeCy) + 2\,(Fe^2Cy^3)] + 2\,[2KCy + FeCy] + x\,aq.$

$[3\,(FeCy) + 2\,(Fe^2Cy^3)] + [2KCy + FeCy] + x\,aq.$

Diese drei Verbindungen sind unter dem Namen **lösliches Berlinerblau** bekannt. Sie bilden sich beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit so wenig Eisenoxydsalzlösung, dass das Blutlaugensalz noch im Ueberschusse bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen; sobald er genugsam ausgesüsst ist, so fängt er an sich in dem zugegossenen Wasser mit herrlich schöner blauer Farbe zu lösen. Wird der Niederschlag getrocknet, so löst er sich auch dann noch im Wasser vollständig auf. Beim

Eindampfen der Lösung scheidet sich gewöhnlich etwas unlösliches Berlinerblau aus.

4) $(FeCy) + 2(Fe^2Cy^3) + 5aq.$ wurde von *Williamson* bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ein kaliumhaltiges Berlinerblau in der Siedhitze erhalten. Es ist ein dunkelsammtgrünes Pulver.

5) $(FeCy) + (Fe^2Cy^3) + 4aq.$, **Berlinergrün** bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorgas auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz (siehe oben Seite 90). Es wird hierdurch alles Kalium des Blutlaugensalzes in Chlorkalium übergeführt, und man erhält eine grünliche Flüssigkeit, aus welcher sich in der Siedhitze eisenoxydhaltiges, graugrünes, pulveriges Berlinergrün ausscheidet. Dieses wird durch Auskochen mit überschüssiger Salzsäure vom Eisenoxyd befreit und besitzt dann eine schöne dunkelgrüne Farbe. Lässt man es besonders im feuchten Zustande an der Luft liegen, so wird es ziemlich rasch blau; bei 180° zersetzt es sich und hinterlässt unter Entwicklung von Wasser, Blausäure und Cyangas ein sehr schön blauviolet gefärbtes Pulver.

6) $[3(FeCy) + 2(Fe^2Cy^3)] + Fe^2O^3 + x\,aq.$, **basisches Berlinerblau** ist eine im Wasser lösliche Verbindung, welche entsteht, wenn man den weisslichen Niederschlag, den die Eisenoxydulsalze in gelbem Blutlaugensalze hervorbringen, an der Luft liegen lässt, wobei er Sauerstoff anzieht und sich in ein blaues Pulver, in das sogenannte basische Berlinerblau verwandelt, welches, nachdem es gut ausgewaschen worden, leicht im Wasser löslich ist.

Ausser diesen Verbindungen sind noch viele andere, ähnlich zusammengesetzte von den verschiedenen Chemikern aufgefunden und dargestellt worden, welche jedoch hier keiner besonderen Erwähnung werth sind.

Cyan mit Mangan, Kobalt und Nickel: Zu Mangan und Kobalt verhält sich das Cyan ganz ähnlich wie zu Eisen, doch sind diese Verbindungen von weniger Wichtigkeit. Das Kobalt bildet mit dem Cyan hauptsächlich Kobaltsesquicyanid $= Co^2Cy^3$, welches sich zu den übrigen Cyaniden wie das Eisensesquicyanid verhält und z. B. mit Cyanwasserstoff die sogenannte Kobaltblausäure $= 3HCy + Co^2Cy^3$, mit Cyankalium das Kobaltcyankalium $= 3KCy + Co^2Cy^3$ bildet u. s. w. Das Nickel bildet mit dem Cyan nur das

Nickelmonocyanid $= NiCy$ und dieses ist ebenfalls in hohem Grade fähig, mit anderen Cyaniden Nickelcyanosalze zu bilden.

Cyan mit Zink, Cadmium, Blei, Kupfer und Silber: Mit Zink, Cadmium, Blei und Silber bildet das Cyan im Wasser unauflösliche weisse Verbindungen, welche sich mit anderen Cyaniden, doch zu nicht sehr beständigen Cyanosalzen vereinigen können. Das Cyansilber $= AgCy$ ist besonders durch seine vollständige Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, dagegen löst es sich leicht in Ammoniak und in Cyankalium; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, in concentrirter heisser Salpetersäure löst es sich jedoch leicht und unterscheidet sich durch dieses Verhalten von dem Chlorsilber, mit dem es viele Aehnlichkeit hat. Im Lichte bleibt es weiss, in höherer Temperatur entwickelt es Cyangas und hinterlässt Paracyansilber. Man benutzt das salpetersaure Silberoxyd, um in Flüssigkeiten kleine Spuren von Cyan nachzuweisen, indem sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer blausäurehaltigen Flüssigkeit alles Cyan als Cyansilber ausscheidet. Das Cyansilber scheint sich auch mit Cyanwasserstoff zu einer Verbindung $= HCy + AgCy$ vereinigen zu können. Mit Kupfer bildet das Cyan ein Kupfersemicyanid $= Cu^2Cy$ und ein Kupfermonocyanid $= CuCy$.

Cyan mit Quecksilber: Beide Körper bilden zusammen eine sehr interessante Verbindung, das Cyanquecksilber $= HgCy$. Dieses bildet sich direct durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure, gewöhnlich wird es aber dargestellt durch Digestion von gleichen Theilen Berlinerblau und Quecksilberoxyd mit Wasser, bis der Rückstand eine grauschwarze Farbe annimmt. Es bildet sich hierbei Cyanquecksilber, welches in die wässerige Auflösung geht, während Eisenoxyd-Oxydul, was aber stets noch etwas Cyaneisen enthält, zurückbleibt: $9HgO + [3(FeCy) + 2(Fe^2Cy^3)] = 9HgCy + [3(FeO) + 2(Fe^2O^3)]$.

Das Cyanquecksilber krystallisirt beim Eindampfen der wässerigen Lösung in farblosen, lebhaft glänzenden, durchsichtigen vierseitigen Säulen ohne Krystallwasser; es ist in Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich, der wässerigen Lösung ertheilt es einen scharf metallischen Geschmack und

innerlich genossen wirkt es äusserst giftig. Durch Säuren und Alkalien wird das Cyanquecksilber zersetzt. Beim Erhitzen giebt es viel Cyangas, metallisches Quecksilber und es bleibt Paracyan zurück. Durch Chlorgas wird das Cyanquecksilber, wie *Bonis* gezeigt hat, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes auf eine eigenthümliche Weise zerlegt, indem das Quecksilber des Cyanquecksilbers an das Chlor geht und damit Chlorquecksilber bildet, während sich zugleich eine ölige, schwere, ätzende Flüssigkeit $= 4\,(Cy^2\,Cl^2) + 2\,(C^2\,Cl^3)$ ausscheidet. Das Cyanquecksilber ist in hohem Grade verbindungsfähig und bildet meistens in Wasser leicht lösliche, sehr schön krystallisirende Quecksilbercyanosalze.

Cyan mit Gold, Platin, Iridium etc.: So interessant auch diese Verbindungen sind, so können sie doch hier nur eine kurze Erwähnung finden. Mit Gold bildet das Cyan das Goldmonocyanid $= Au\,Cy$ und das Goldtricyanid $= Au\,Cy^3$, das erste ist ein lebhaft gelbes, krystallinisches, in Wasser, Weingeist, Aether und selbst in den stärksten Säuren unlösliches Pulver, welches beim schwachen Glühen Cyangas entwickelt und reines Gold hinterlässt und sich mit andern Cyaniden leicht vereinigt; das Goldtricyanid krystallisirt in grossen gelben, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Tafeln und Blättern; es ist sehr verbindungsfähig und seine Verbindungen werden zur galvanischen Vergoldung mit Vortheil benutzt. Auch mit Platin bildet das Cyan ein Platinmonocyanid $= Pt\,Cy$, welches ein dunkelgrünes in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver darstellt; mit andern Cyaniden jedoch bildet es eine sehr interessante Reihe von Platincyanosalzen, welche meistens schön krystallisiren und durch ihre Farbenpracht oder ihr Farbenspiel ausgezeichnet sind. So kennt man den Platincyanwasserstoff $= H\,Cy + Pt\,Cy$, das Platincyankalium $= K\,Cy + Pt\,Cy$ u. s. w. Es sind z. B. die Krystalle des Platincyankaliums $= K\,Cy + Pt\,Cy + 3\,aq.$ bei auffallendem Lichte blau, bei durchfallendem Lichte gelb. Eine zweite Verbindung ist das Platinbicyanid $= Pt\,Cy^2$.

Cyan mit Titan: Die Verbindungen von Titan mit Cyan sind besonders dadurch interessant geworden, dass *Wöhler*

durch seine ausgezeichneten Untersuchungen nachwies, dass die rothen Würfel, welche sich in den Hohöfen bei der Gewinnung des Eisens aus titanhaltigen Eisenerzen bilden, nicht reines Titan sind, wie man annahm, sondern eine Verbindung von Stickstofftitan mit Cyantitan $= 3Ti^3N + TiC^2N$ (siehe „Führer in die unorg. Chem.“, Seite 447).

Mellan $=$ Mll $= C^6N^4$.

(*Mellon, Melon.*)

(nach *Gerhardt* $= C^{12}H^3N^9$.)

Aequivalent $= 92$.

Wurde von *Liebig* entdeckt.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Mellan ist ein Zersetzungsproduct des Schwefelcyankaliums durch Chlor; es bildet sich ferner beim Erhitzen von Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak. Reines Mellan erhält man nach *Liebig* aus dem Mellanquecksilber, wenn man dieses so lange in einer Retorte erhitzt, bis es sich zu zersetzen beginnt und bis $^3/_4$ Theile des freiwerdenden Gases von Kalilauge absorbirt werden, wobei in der Retorte das reine Mellan zurückbleibt. Das Mellan erscheint als citronengelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches sehr oft noch etwas Wasserstoff enthält und deshalb von vielen Chemikern als keine reine Kohlenstickstoffverbindung betrachtet wird.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Mellan ist sehr beständig und zersetzt sich erst, wenn es zum stärksten Glühen erhitzt wird. Der Weissglühhitze ausgesetzt, zerfällt es in Cyangas und Stickstoffgas. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es unter Bildung von salpetriger Säure zu Cyanursäure oxydirt. In Schwefelsäure ist es vollständig löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder nieder. Durch Kalilösung wird das Mellan beim Kochen damit allmälig aufgelöst und es bildet sich das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure (siehe unten Zersetzung des Mellankaliums durch Kali), während zugleich Ammoniakgas entweicht.

Verbindungen: Das Mellan zeigt gegenüber den Elementen ein ähnliches Verhalten wie das Cyan und bildet damit die sogenannten Mellanide.

Mellan mit den Combustoren.

Das Mellan scheint sehr wenig Verwandtschaft zu den Combustoren zu besitzen und bestimmte Verbindungen sind noch nicht dargestellt worden. Allerdings scheint der Schwefel zum Mellan ein ähnliches Verhalten zu zeigen wie zum Cyan, so kennt man z. B. den Schwefelmellanwasserstoff $= H, C^6N^4 + 3HS$; das Schwefelmellankalium $= K, C^6N^4 + 3HS + 3$ aq., welches letztere in Prismen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind, krystallisirt.

Mellan mit den Combustibilien.

Mit Wasserstoff ist noch keine Verbindung des Mellans dargestellt worden, dagegen sind Verbindungen mit den Metallen, doch ebenfalls nur unvollkommen bekannt. Die interessanteste und am genauesten studirte Verbindung ist jedenfalls das

Mellankalium (*Mellonkalium*) $= K + C^6N^4 =$ KMll.

Aequivalent = 131, 2.

Bildung und Darstellung: Das Mellankalium entsteht unter Feuererscheinung direct, wenn man Kalium mit Mellan erwärmt. Es bildet sich ferner, wenn man Schwefelcyankalium für sich heftig glüht, oder wenn man ein Gemenge von Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer oder mit Chlorantimon oder mit unreinem Mellan erhitzt. *Liebig* stellte es auch dar durch Schmelzen von 10 Thln. Blutlaugensalz mit 5 Thln. Schwefel (diese Bildungsweise ist besonders beweisend, dass das Mellankalium nicht, wie *Gerhardt* glaubt, Wasserstoff enthält, da das gelbe Blutlaugensalz und der Schwefel wasserstofffreie Substanzen sind). Nach *Henneberg* stellt man das Mellankalium am sichersten durch Erhitzen von Schwefelcyankalium mit einem Mellan dar, welches auf folgende Weise erst gewonnen worden ist. Zuerst wird Schwefelcyankalium durch Chlorgas in das sogenannte Schwefelcyan (siehe S. 69) umgewandelt; dieses wird dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und anfangs auf eine, nur zur Vertreibung des Schwefels nothwendige Temperatur in einer offenen Porzellanschale, später in einem bedeckten Porzellantiegel bis zum Glühen erhitzt, wobei sogenanntes rohes Mellan

als hellgelbes Pulver zurückbleibt. Dieses wird nun zu 1 Thl. in 3—5 Thl. von in einer Retorte (zur Verjagung der Feuchtigkeit) geschmolzenem Schwefelcyankalium eingetragen und das Gemenge erst so lange mässig erhitzt, als noch schwefelhaltige Dämpfe entweichen. Dann wird aber die Hitze bis zum Glühen verstärkt, bis sich etwas Cyan zu entwickeln anfängt oder bis die geschmolzene Masse beim Erkalten in feinen Krystallnadeln krystallisirt. Der erhaltene Rückstand wird dann mit heissem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung filtrirt und unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure eingedampft. Die unreinen Krystalle werden wieder gelöst, durch Kochen mit Thierkohle und Essigsäure entfärbt und auf diese Weise gereinigt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Mellankalium krystallisirt in farblosen, dünnen, strahlig gruppirten Nadeln mit Krystallwasser $= K, C^6N^4 + 5$ aq., welches erst bei 150° vollständig entweicht. Es ist schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen sehr bittern Geschmack. In Alkohol ist es unauflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Mellankalium verwittert, wenn seine Krystalle an der Luft liegen bleiben. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse. Wird es stark erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyangas und Stickstoffgas und Hinterlassung von Cyankalium bei abgehaltener Luft. Bei Zutritt der Luft bleibt cyansaures Kali zurück.

Wird Mellankalium mit concentrirter Essigsäure oder Salzsäure versetzt, so entsteht ein schmutzig-weisser, gallertartiger Niederschlag, welcher eine Verbindung von Mellankalium mit **Mellanwasserstoff**, welcher letztere im reinen Zustande noch nicht mit Bestimmtheit bekannt ist, sein soll. Seine Zusammensetzung ist nach *Liebig* $= 2(H, C^6N^4) + (K, C^6N^4)$.

Wird Mellankalium mit Kalilauge gekocht, so findet eine interessante Zersetzung statt, wie in neuerer Zeit *Henneberg* gezeigt hat. Nach *Henneberg* wird ein Gemenge von 1 Thl. Mellankalium, 10 Thln. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Thln. Wasser so oft eingedampft, bis die concentrirte Masse endlich zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt. Hierbei wird viel Ammoniakgas entwickelt. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem durch Asbest etwas verstopften Trichter gesammelt, zuerst mit Kalilauge, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Sie sind das Kalisalz einer eigenthümlichen neuen Säure, welche *Henneberg* **Cyamelursäure** genannt hat und ihre Zusam-

mensetzung ist $= 3KO + C^{12}HN^{7}O^{3}$. Dieses Salz erscheint in farblosen, glasglänzenden, $\frac{1}{8}$ Zoll langen prismatischen Nadeln, welche alkalisch reagiren und anfangs laugenartig, hintennach bitter schmecken; es ist im Wasser, besonders in siedendem leicht, dagegen in Alkohol unlöslich. Durch Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag von **Cyamelursäurehydrat** $= 3HO + C^{12}HN^{7}O^{3}$. Diese ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in weissen Krusten mit 5 Aequivalenten Krystallwasser $= 3HO + C^{12}HN^{7}O^{3} + 5aq$. Sie ist eine dreibasische Säure, doch sind ihre Salze wenig bekannt. (Nach *Gerhardt* ist sie $= 3HO + C^{12}HN^{8}O$.)

Aus der alkalischen Mutterlauge, welche nach dem Herauskrystallisiren des cyamelursauren Kalis durch den Asbesttrichter gelaufen ist, fällt beim Neutralisiren mit Essigsäure ein zweites Product der Zersetzung des Mellankaliums durch Kali als weisses Pulver nieder, welches man **Ammelid** nennt und welches auch erhalten wird durch Auflösen von Melam (siehe unten) in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Fällen der Lösung durch Alkohol. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlöslicher, dagegen in Schwefelsäure und Salpetersäure löslicher, weisser, pulverförmiger, geruch- und geschmackloser Körper von der Zusammensetzung $= C^{12}H^{9}N^{9}O^{6}$ (nach *Gerhardt* $= C^{12}H^{8}N^{8}O^{8}$).

Wird die Lösung des Mellankaliums mit Metalloxydsalzen versetzt, so erhält man meist Niederschläge von Mellanmetallen, so mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen von **Mellanblei**, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen papageigrünen von **Mellankupfer**, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen gallertartigen von **Mellansilber** u. s. w.

Anhang zu den Mellanverbindungen:

Melam (=*Mellam*) $= C^{12}H^{9}N^{11} = 3H^{3}N + 2C^{6}N^{4}$.

Das Melam bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelcyankalium (siehe S. 69). Gewöhnlich erhält man aber diese eigenthümliche Substanz als Rückstand beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyankalium mit Salmiak, oder beim Erhitzen von reinem Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak (siehe S. 70). Das hierbei gebildete Melam wird dann zur Reinigung in mässig concentrirter kochender Kalilauge theilweise gelöst und die Lösung filtrirt, wobei sich während des Erkaltens das reine Melam als weisser, körniger, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher indifferenter Körper ausscheidet. Das Melam kann als eine Verbindung von Mellan mit Ammoniak betrachtet werden und bei starkem Glühen zerfällt es allerdings in diese zwei Körper.

Sehr interessant ist die Zersetzung, welche das Melam durch Kalilauge erleidet. Wird Melam mit mässig con-

centrirter Kalilauge gekocht, bis es vollständig gelöst ist und die erhaltene Lösung concentrirt, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse glänzende Blättchen eines neuen Körpers, den man **Melamin** genannt hat, aus. Das Melamin ist $= C^6H^6N^6$; es ist in siedendem Wasser leichter löslich als in kaltem und krystallisirt in grossen durchsichtigen rhombischen Octaedern ohne Krystallwasser. Beim Erwärmen schmilzt es zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit und in höherer Temperatur entweicht Ammoniakgas, während ein citronengelber Körper, wahrscheinlich Mellan, zurückbleibt, der bei noch stärkerem Glühen zu Stickstoffgas und Cyangas zerfällt. Das Melamin kann als eine Verbindung von 1 Aeq. Mellan mit 2 Aeq. Ammoniak $= 2H^3N + C^6N^4$ betrachtet werden. In der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle des Melamins ausgeschieden haben, ist neben Ammoniak noch ein zweiter Körper, das sogenannte **Ammelin** enthalten, welches durch Essigsäure aus derselben gefällt werden kann. Dieses ist ein blendend weisser krystallinischer Körper, welcher gleich dem Melamin schwach basische Eigenschaften besitzt und $= C^6H^5N^5O^2$ ist, daher betrachtet werden könnte als eine wasserhaltige Verbindung von Mellan mit Ammoniak $= H^3N, 2HO + C^6N^4$.

Werden Melam, Melamin oder Ammelin mit concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, so verwandeln sie sich in **Ammelid** $= C^{12}H^9N^9O^6 = H^3N, 4HO + 2(C^6N^4) + 2aq.$ (siehe S. 100).

VERBINDUNGEN zwischen KOHLENSTOFF, WASSERSTOFF und SAUERSTOFF.

Die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich unter einander in so ausserordentlich vielen Verhältnissen, dass ihre Verbindungen den grössten Theil der gesammten organischen Verbindungen ausmachen. Wir können hier zunächst Verbindungen unterscheiden, welche nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, von solchen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff und solchen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugleich enthalten. Die wenigen nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Verbindungen, wie z. B. die Oxalsäure, Mellithsäure etc. sind Säuren. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Verbindungen, die sogenannten Kohlenwasserstoffe sind indifferent und besonders durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, mit anderen Substanzen als Paarlinge (siehe S. 15) gepaarte Verbindungen einzugehen. Die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Substanzen können je nach ihrer Constitution entweder Säuren, indifferente oder sogenannte basische, das heisst mit Säuren verbindbare Körper sein. Eine genaue Gruppirung der sämmtlichen, in diese grosse Classe gehörenden organischen Verbindungen nach ihren Bestandtheilen:

I. in kohlenstoff- und sauerstoffhaltige,

II. in kohlenstoff- und wasserstoffhaltige,

III. in kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige,

würde ihre natürliche Gruppirung zu sehr beeinträchtigen, indem hierbei sehr nahe mit einander verwandte Substanzen weit von einander getrennt werden müssten. Wir legen daher zum Principe der Hauptclassificirung den vorherrschenden chemischen Charakter der hierher gehörenden Verbindungen zu Grunde, unterscheiden zunächst

I. Säuren,

II. Indifferente Substanzen,

III. Basen,

und theilen das in je eine dieser Classen geordnete Material in natürliche Gruppen oder Reihen. Es ist diese Eintheilung keine streng wissenschaftliche, doch wird sie gewiss zweckmässig sein, da ein auf theoretischen Principien beruhendes System sich bei den jetzigen noch so mangelhaften Kenntnissen der Constitution oft ganzer Gruppen von organischen Verbindungen noch weniger durchführen lässt.

I. Säuren.

Von den zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen giebt es eine grosse Zahl von sogenannten Säuren, — von Körpern, welche sich sowohl mit unorganischen als mit organischen Basen zu salzartigen Substanzen vereinigen können. Diese lassen sich zu folgenden Reihen gruppiren:

1. Reihe der Oxalsäure.
2. Reihe der Ameisensäure.
3. Reihe der Benzoësäure.
4. Reihe der Gerbsäuren.
5. Reihe der Farbstoffsäuren.

1. Reihe der Oxalsäure.

Die dieser Reihe angehörenden Säuren finden sich sämmtlich in der Natur fertig gebildet. Sie sind mit einziger Ausnahme der Milchsäure Producte des Pflanzenreiches. Einige derselben können jedoch auch künstlich, theils durch Oxydation, theils durch Gährung aus andern complicirter zusammengesetzten organischen Verbindungen dargestellt werden. Sie sind sehr starke Säuren, doch kennt man die wenigsten derselben wasserfrei, sondern hauptsächlich nur im Hydratzustande. Nur wenige sind ohne Zersetzung flüchtig, die meisten zersetzen sich und liefern bei der trockenen Destillation neben vielen andern Producten besonders eine neue flüchtige, sogenannte Pyrosäure oder Brenzsäure. Ihre Constitution ist nur in wenigen Fällen mit voller Bestimmtheit ermittelt. Bei einigen scheint es ziemlich sicher nach-

VERBINDUNGEN zwischen KOHLENSTOFF, WASSERSTOFF und SAUERSTOFF.

Die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich unter einander in so ausserordentlich vielen Verhältnissen, dass ihre Verbindungen den grössten Theil der gesammten organischen Verbindungen ausmachen. Wir können hier zunächst Verbindungen unterscheiden, welche nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, von solchen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff und solchen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugleich enthalten. Die wenigen nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Verbindungen, wie z. B. die Oxalsäure, Mellithsäure etc. sind Säuren. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Verbindungen, die sogenannten Kohlenwasserstoffe sind indifferent und besonders durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet, mit anderen Substanzen als Paarlinge (siehe S. 15) gepaarte Verbindungen einzugehen. Die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Substanzen können je nach ihrer Constitution entweder Säuren, indifferente oder sogenannte basische, das heisst mit Säuren verbindbare Körper sein. Eine genaue Gruppirung der sämmtlichen, in diese grosse Classe gehörenden organischen Verbindungen nach ihren Bestandtheilen:

I. in kohlenstoff- und sauerstoffhaltige,

II. in kohlenstoff- und wasserstoffhaltige,

III. in kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige,

würde ihre natürliche Gruppirung zu sehr beeinträchtigen, indem hierbei sehr nahe mit einander verwandte Substanzen weit von einander getrennt werden müssten. Wir legen daher zum Principe der Hauptclassificirung den vorherrschenden chemischen Charakter der hierher gehörenden Verbindungen zu Grunde, unterscheiden zunächst

I. Säuren,

II. Indifferente Substanzen,

III. Basen,

und theilen das in je eine dieser Classen geordnete Material in natürliche Gruppen oder Reihen. Es ist diese Eintheilung keine streng wissenschaftliche, doch wird sie gewiss zweckmässig sein, da ein auf theoretischen Principien beruhendes System sich bei den jetzigen noch so mangelhaften Kenntnissen der Constitution oft ganzer Gruppen von organischen Verbindungen noch weniger durchführen lässt.

I. Säuren.

Von den zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen giebt es eine grosse Zahl von sogenannten Säuren, — von Körpern, welche sich sowohl mit unorganischen als mit organischen Basen zu salzartigen Substanzen vereinigen können. Diese lassen sich zu folgenden Reihen gruppiren:

1. Reihe der Oxalsäure.
2. Reihe der Ameisensäure.
3. Reihe der Benzoësäure.
4. Reihe der Gerbsäuren.
5. Reihe der Farbstoffsäuren.

1. Reihe der Oxalsäure.

Die dieser Reihe angehörenden Säuren finden sich sämmtlich in der Natur fertig gebildet. Sie sind mit einziger Ausnahme der Milchsäure Producte des Pflanzenreiches. Einige derselben können jedoch auch künstlich, theils durch Oxydation, theils durch Gährung aus andern complicirter zusammengesetzten organischen Verbindungen dargestellt werden. Sie sind sehr starke Säuren, doch kennt man die wenigsten derselben wasserfrei, sondern hauptsächlich nur im Hydratzustande. Nur wenige sind ohne Zersetzung flüchtig, die meisten zersetzen sich und liefern bei der trockenen Destillation neben vielen andern Producten besonders eine neue flüchtige, sogenannte Pyrosäure oder Brenzsäure. Ihre Constitution ist nur in wenigen Fällen mit voller Bestimmtheit ermittelt. Bei einigen scheint es ziemlich sicher nach-

gewiesen zu sein, dass sie gepaarte Säuren, sogenannte Doppelsäuren sind, d. h. aus zwei innig mit einander verbundenen Säuren bestehen. Sonst sind sie in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu abweichend, als dass sich genauere allgemeine Charaktere der dieser Reihe angehörenden Säuren angeben liessen. Wir zählen in die Reihe:

1. Oxalsäure = $HO,C^2\ O^3$
 nebst Mesoxalsäure = C^3O^4, Mellithsäure = C^4O^3, Krokonsäure = C^5O^4 und Rhodizonsäure = C^7O^7.
2. Fumarsäure = $HO,C^4\ H\ O^3$
3. Aconitsäure = $HO,C^4\ H\ O^3$
4. Bernsteinsäure . . . = $HO,C^4\ H^2\ O^3$
5. Aepfelsäure = $HO,C^4\ H^2\ O^4$
6. Weinsäure = $HO,C^4\ H^2\ O^5$
7. Traubensäure = $HO,C^4\ H^2\ O^5$
8. Citronsäure = $HO,C^6\ H^3\ O^6$
9. Milchsäure = $HO,C^6\ H^5\ O^5$
10. Chelidonsäure = $HO,C^7\ H\ O^5$
11. Meconsäure = $HO,C^7\ H\ O^6$
12. Angelicasäure = $HO,C^{10}H^7\ O^3$
13. Chinasäure = $HO,C^{14}H^{10}O^{10}$
14. Caincasäure = $HO,C^{16}H^{13}O^7$
15. Veratrumsäure . . . = $HO,C^{18}H^9\ O^7$
16. Santonsäure = $HO,C^{30}H^{18}O^6$

1. Oxalsäure, Kleesäure = C^2O^3 = OxO^3.

Aequivalent = 36.

Vorkommen: Die Oxalsäure findet sich unter allen organischen Säuren in der Natur am häufigsten; sie ist ein Bestandtheil aller Pflanzen, besonders aber wird sie von den Genera Oxalis, Rumex, Rheum in grosser Menge erzeugt und kommt theils frei z. B. in Cicer arietinum, theils gebunden, besonders an Kalkerde oder seltener an Kali vor. Auch im Thierreich wird die Oxalsäure häufig aufgefunden.

Bildung und Darstellung: Die Oxalsäure kann in grosser Menge künstlich gebildet werden und sie entsteht besonders bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Substanzen, z. B. auf Stärke, Zucker u. s. w., überhaupt bei sehr vielen Zersetzungen. Zu ihrer Darstellung wandte man

früher das Sauerkleesalz (siehe unten) an. Jetzt stellt man sich diese Säure stets dar aus dem **Zucker**, indem man diesen mit der zwölffachen Gewichtsmenge einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. längere Zeit behandelt und das Gemenge bis auf den sechsten Theil eindampft. Lässt man dann die erhaltene Flüssigkeit stehen, so erhält man nach einiger Zeit Krystalle der Oxalsäure, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Oxalsäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung in farblosen, wasserhellen, schiefen rhombischen Prismen oder kleinern Nadeln und enthält in diesem Zustande 3 Aeq. Wasser. Sie ist dann krystallisirtes **Oxalsäurehydrat** $= OxO^3 + 3HO = HO, OxO^3 + 2 aq.$ Wird die krystallisirte Oxalsäure behutsam auf 100° erwärmt, so verliert sie 2 Aeq. Wasser, wobei die Krystalle zu einem weissen Pulver, dem reinen Oxalsäurehydrat $= HO, OxO^3$ zerfallen, welches sich nach *Schlesinger* bei 150° ohne Zersetzung als weisse krystallinische Masse sublimiren lässt. Wird diese Masse auf 216° erhitzt, so soll sich ein Theil ganz zersetzen, während ein anderer Theil nur sein Hydratwasser verliert und als wasserfreie Oxalsäure in nadelförmigen Krystallen sublimirt. Die Kleesäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, sie ertheilt der wässerigen Lösung einen stark und rein sauren Geschmack, sie ist geruchlos. Innerlich genossen wirkt sie als sehr heftiges Gift, und in tödtlicher Gabe gereicht, erfolgt der Tod stets in kurzer Zeit ohne auffallende Symptome. (Die Reactionen der Kleesäure siehe im analytischen Anhange.)

Ansichten über die Constitution: So einfach die Elementarzusammensetzung der Oxalsäure ist, so herrschen dennoch sehr verschiedene Ansichten über ihre Constitution. Man wollte dieselbe z. B. als eine Verbindung von Kohlensäure und Kohlenoxyd $= CO + CO^2$ betrachten, was aber jetzt allgemein als eine unrichtige Annahme anerkannt wird. Allgemein nimmt man jetzt an, dass sie das Oxyd eines besonderen Radicales, welches man Oxatyl nennt, sei. Dieses Oxatyl ist nach *Löwig* ein zusammengesetztes Aequivalent Kohlenstoff $= C^2 = Ox$; nach *Liebig* ist es $= C^2O^2$. Wir schliessen uns (s. Einleit. S. 9) der Ansicht von *Löwig* an, dass

sauerstoffhaltige Radicale nicht angenommen werden können, und betrachten daher die Oxalsäure als ein Trioxyd.

Anwendung: Die Oxalsäure dient in der Chemie zu vielen Zwecken, besonders auch als Reagens. In der Technik wird sie auch zuweilen benutzt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Kleesäure hält sich an der Luft ohne Veränderung; wird sie rasch erhitzt, so schmilzt sie bei ungefähr 100° und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur rasch zu Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Wird sie mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so bilden sich ameisensaures und kohlensaures Kali. Die Kleesäure entzieht Körpern, welche leicht Sauerstoff verlieren, 1 Aeq. Sauerstoff und verwandelt sich in Kohlensäure; sie wirkt deshalb als **Reductionsmittel** auf viele Substanzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Verbindungen: Die Oxalsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit den Metalloxyden die oxalsauren Salze, von welchen nur die oxalsauren Alkalien im Wasser löslich, alle andern aber fast oder ganz unlöslich sind. Werden die oxalsauren Alkalien für sich erhitzt, so entweicht Kohlenoxydgas und es bleibt kohlensaures Alkali zurück, welches Verhalten besonders gut zur Darstellung von reinem Kohlenoxydgas benutzt werden kann; werden aber oxalsaure Salze geglüht, deren Basen keine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe besitzen, so bildet sich auf Kosten des Sauerstoffes des Metalls Kohlensäuregas und es bleibt das reine Metall zurück. (Siehe „Führer in die unorganische Chemie“, S. 386 und S. 392.) Von den oxalsauren Salzen verdienen folgende einer Erwähnung:

Oxalsaures Kali. Beide Körper können verschiedene Verbindungen zusammen bilden. Das neutrale oxalsaure Kali $= KO, OxO^3 + aq.$ wird durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Kleesäure erhalten und krystallisirt in rechtwinkligen geschobenen Prismen, es bedarf nur 3 Theile Wasser zur Auflösung.

Das zweifach saure oxalsaure Kali $= KO, \widehat{HO} + 2OxO^3 + 2aq.$ und das vierfach oxalsaure Kali $= KO 3\widehat{HO} + 4Ox^3 + 4aq.$ finden sich in mehreren Pflanzensäften, besonders in *Rumex acetosa* und *acetosella* in *Oxalis acetosella* u. s. w. und werden gewöhnlich direct aus diesen Pflanzen dargestellt. Die Pflanzen werden ausgepresst, der erhaltene Saft durch Aufkochen mit Eiweiss geklärt,

filtrirt, zur Krystallisation eingedampft und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das zweifach kleesaure Salz krystallisirt in platten rhomboëdrischen schweren Tafeln, ist luftbeständig und bedarf 40 Theile kaltes und 6 Theile siedendes Wasser zur Lösung. Das vierfach saure Salz krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen und ist in Wasser sehr schwer löslich. Beide Salze kommen im Handel vor als **Oxalium** oder **Sauerkleesalz**, sie schmecken stark sauer und wirken innerlich genossen giftig. Sie dienen in der Kattundruckerei und sind ein allgemein benutztes und bekanntes Mittel zur Zerstörung der Tintenflecke.

Oxalsaure Kalkerde $= CaO\,OxO^3$. Dieses Salz verdient besonders deshalb einer Erwähnung, da es sich so häufig in der Natur findet und zwar in vielen Pflanzenzellen entweder in feinen Nadeln oder in Octaëdern, ebenso auch im thierischen Organismus theils normal, theils in pathologischen Fällen, z. B. als Hauptbestandtheil mancher Harnsteine. Künstlich erhält man den oxalsauren Kalk leicht durch Fällen eines löslichen Kalkerdesalzes mit Oxalsäure als reines weisses Pulver; er ist gänzlich unlöslich in Wasser, auch in Oxalsäure und Essigsäure, dagegen löst er sich rasch ohne Aufbrausen in Salzsäure und beim Glühen hinterlässt er kohlensauren Kalk. Aehnlich verhält sich die oxalsaure Barylerde, welche jedoch besonders in siedendem Wasser in ziemlicher Menge löslich ist.

Oxalsaures Bleioxyd $= PbO, OxO^3$ ist ein weisses in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches bei raschem Erhitzen metallisches Blei hinterlässt.

Oxalsaures Silberoxyd $= AgO, OxO^3$ ist ein weisses in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen mit Explosion zersetzt und metallisches Silber hinterlässt.

Oxalsäure und Ammoniak: Diese beiden Körper vereinigen sich unter Aufnahme von Constitutionswasser leicht zu verschiedenen, den Kalisalzen entsprechenden Verbindungen. Das neutrale oxalsaure Ammoniak $= (H^3N, \widehat{HO}) + OxO^3 + aq.$ krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen, welche 28 Theile Wasser zur Lösung bedürfen, in Alkohol unlöslich sind und an der Luft verwittern.

Das zweifach oxalsaure Ammoniak $= (H^3N\widehat{HO})\,\widehat{HO} + 2\,OxO^3 + 2\,aq.$ ist krystallinisch und im Wasser schwer

löslich und ebenso das vierfach oxalsaure Ammoniak $= (H^3N, \widehat{HO}), 3\widehat{HO} + 4 OxO^3 + 4 aq.$

Wird das neutrale oxalsaure Ammoniak gelinde erhitzt, so verliert es Wasser und es bildet sich ein neuer eigenthümlicher Körper, welchen man **Oxamid** genannt hat und welcher ganz rein entsteht, wenn man oxalsaures Aethyloxyd (siehe Aethyloxydverbindungen) mit wässerigem Ammoniak durch Schütteln zersetzt, welche letztere Methode diesen Körper in grosser Menge liefert. Das Oxamid ist ein weisses, gänzlich indifferentes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen theilweise sublimiren lässt, indem ein Theil sich stets zu Cyan, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Werden seine Dämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so bilden sich Blausäure, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas und Harnstoff. Das Oxamid ist $= C^2H^2NO^2$ und wird gewöhnlich zusammengesetzt betrachtet aus zwei hypothetischen Körpern, als oxatyligsaures Amid $= H^2N + C^2O^2$. Man kann es auch als Cyanhydrat betrachten $= C^2N + 2HO$. Verdoppelt man aber seine Formel, so erscheint es als eine Verbindung von Cyan mit einem Aequivalent unzersetztem oxalsaurem Ammoniak $= H^3N, \widehat{HO}, OxO^3 + Cy$, welche letztere Ansicht viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Wird das zweifach oxalsaure Ammoniak auf 220—230° erhitzt, so schmilzt dasselbe und es entweichen Kohlensäure, Ameisensäure, Kohlenoxydgas und etwas Oxamid unter starkem Aufblähen. Nach einiger Zeit hört das Aufschäumen auf und man hat nun einen gelblichen Rückstand, dessen Hauptbestandtheil eine eigenthümliche neue Substanz ist, welche man **Oxaminsäure** oder **Oxamidkleesäure** genannt hat und welche sich auch im reinen Zustande ausscheidet, wenn man reines Ammoniakgas durch kleesaures Aethyloxyd leitet. Die Oxaminsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol schwerlöslich, sie ist weiss, krystallinisch, schmeckt sauer, zersetzt sich beim Erhitzen. Gewöhnlich wird sie als eine Verbindung von Oxamid mit Kleesäure $= H^2N, C^2O^2 + HO, OxO^3$ betrachtet. Man könnte auch annehmen, dass sie eine Verbindung wäre von Cyanhydrat mit Oxalsäure $= C^2N + 2HO + HOOxO^3$. Sie bildet mit den Oxyden die oxaminsauren Salze.

Anhang zur Oxalsäure:

An die Oxalsäure lassen sich noch einige Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, am bequemsten anschliessen.

1) *Mesoxalsäure* $= C^3O^4$ bildet sich in Verbindung mit Baryt, wenn eine wässerige Auflösung von alloxansaurem Baryt bis zum Sieden erhitzt wird (siehe Zersetzungen der Harnsäure).

2) *Honigsteinsäure, Mellithsäure* $= C^4O^3$. Diese eigenthümliche Säure ist ein Bestandtheil des seltenen Honig-

steines, der bis jetzt nur in der Braunkohle bei Artern in Thüringen in schönen octaëdrischen Krystallen gefunden worden ist und aus honigsteinsaurer Alaunerde besteht. Der feingepulverte Honigstein wird längere Zeit mit einem Gemenge von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak digerirt, die Lösung von mellithsaurem Ammoniak hierauf von der ausgeschiedenen Alaunerde abfiltirt, zur Krystallisation eingedampft und die Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Die reinen Krystalle des mellithsauren Ammoniaks werden endlich wieder gelöst, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt und der erhaltene Niederschlag von mellithsaurem Bleioxyd gut ausgewaschen, in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung der reinen Mellithsäure giebt beim Verdampfen sehr feine Krystallnadeln von Mellithsäurehydrat $= HO + C^4O^3$. Dieses ist sehr beständig, löst sich leicht in Wasser und ertheilt der wässerigen Lösung einen sehr scharf sauren Geschmack.

Beim langsamen Erhitzen zersetzt sie sich nach *Erdmann* und liefert als Destillat eine neue Säure, die **Pyromellithsäure** $= HO + C^5O^3 + aq.$, während Kohle zurückbleibt und zwar um so mehr, je rascher man erhitzt hat. Diese Säure ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in farblosen triklinometrischen Tafeln, in Alkohol löst sie sich sehr leicht, sie schmilzt beim Erhitzen und verliert bei 120° ihr Krystallwasser. In höherer Temperatur sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. — Wird das honigsteinsaure Ammoniak auf 150° erhitzt, so zerfällt es in zwei neue Körper, in das sogenannte **Paramid** $= HNC^8O^4$ und in die **Euchronsäure** $= NC^{12}O^6$. Das Paramid ist eine weisse ziemlich harte, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Weingeist, Salpetersäure und Königswasser unlösliche Substanz, welche sich in höherer Temperatur zersetzt. Die Euchronsäure ist farblos, krystallinisch und in siedendem Wasser leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt sie und liefert ein schönes, dunkelgrün gefärbtes, bitter schmeckendes Sublimat, was auch schon bei der trockenen Destillation des reinen mellithsauren Ammoniaks entsteht. Hält man in die wässerige Lösung der Euchronsäure ein blankes Zinkstäbchen, so wird sogleich ein indigoblauer, beim Trocknen beinahe schwarzer, in Kali mit schöner Purpurfarbe löslicher Körper, das sogenannte **Euchron** gefällt, dessen Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt ist. Das Euchron geht jedoch leicht wieder schon durch blosses Erwärmen in Euchronsäure über.

3) *Krokonsäure* $= C^5O^4$ und

4) *Rhodizonsäure* $= C^7O^7$. Diese beiden Säuren können aus der grauen Substanz, welche sich bei der Darstellung

des Kaliums als unerwünschtes Nebenproduct bildet (siehe „Führer in die unorg. Chem.", S. 505) und welche man als eine Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd betrachtet, dargestellt werden. — Die **Krokonsäure** krystallisirt in rothgelben Prismen, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Mit den Basen bildet sie in Wasser meistens lösliche, schön gelb oder roth bis braungelb gefärbte, meist krystallisirbare Salze. — Die **Rhodizonsäure** krystallisirt in farblosen Krystallen, ist sehr unbeständig und bildet mit den Metalloxyden rosenroth bis blutroth gefärbte, im Wasser meist ganz unlösliche oder doch sehr schwer lösliche Salze.

2. Fumarsäure, Lichensäure $= C^4HO^3 = FuO^3$.

Aequivalent $= 49$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Fumarsäure findet sich im Pflanzenreiche schon fertig gebildet, so besonders in der *Fumaria officinalis,* im *Glaucium luteum* und der *Cetraria islandica,* nach *Bolley* auch in verschiedenen Schwämmen; sie wird am besten aus dem durch Pressen der frischen *Fumaria officinalis* gewonnenen Safte erhalten, welcher durch Aufkochen erst geklärt und dann durch vorsichtigen Zusatz von oxalsaurem Kali von dem Kalke befreit wird. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlage durch Filtration getrennt und aus derselben durch essigsaures Bleioxyd fumarsaures Bleioxyd gefällt. Dieses wird gut ausgewaschen, in Wasser zertheilt und aus der, von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen die Fumarsäure erhalten. *Delffs* hat eine andere, doch ziemlich umständliche Methode vorgeschlagen.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Umsetzungen und Zersetzungen, Verbindungen: Die reine Fumarsäure krystallisirt im monoklinoëdrischen Systeme als Fumarsäurehydrat $= HO, C^4HO^3$, schmeckt sauer, ist schwer in Wasser, doch leichter in Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei etwa 200° und liefert in höherer Temperatur ein nadelförmig krystallisirtes weisses Sublimat, die sogenannte **Parafumarsäure;** sonst ist sie sehr beständig und wird selbst durch Salpetersäure nicht verändert. Mit den Basen bildet sie meistens neutrale, im Wasser theils lösliche, theils unlös-

liche Salze, von welchen die **fumarsaure Kalkerde** in der *Fumaria officinalis* gebildet vorkommt und sich durch Gährung in bernsteinsaure Kalkerde umwandeln lässt. **Fumarsaures Bleioxyd** und **fumarsaures Silberoxyd** sind besonders durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet.

Die **Parafumarsäure**, **Mafursäure** oder **Maleïnsäure** genannt, ist theils wasserfrei $= C^4HO^3$, theils als Hydrat $= HO + C^4HO^3$ bekannt und daher mit der Fumarsäure gleich zusammengesetzt; sie bildet sehr leicht mit den Basen sowohl saure Salze wie Doppelsalze, und wird deshalb von *Liebig* als zweibasische Säure betrachtet.

3. Aconitsäure, Equisetsäure $= C^4HO^3 = AtO^3$.

(Citridinsäure.)

Aequivalent = 49.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Aconitsäure findet sich im Pflanzenreiche fertig gebildet in verschiedenen Pflanzen, so besonders in *Aconitum Napellus* und andern *Aconitum*-Arten, sowie auch in *Equisetum fluviatile* und *limosum* gebunden an Kalkerde.*) Die Aconitsäure ist ferner ein Zersetzungsproduct der Citronensäure (siehe unten.) Die Aconitsäure wird aus dem Safte des Eisenhutes oder des Equisetum auf analoge Weise dargestellt, wie die Fumarsäure aus dem Safte der Fumaria. Gewöhnlich lässt man aus dem eingedickten Safte zuerst den darin enthaltenen aconitsauren Kalk herauskrystallisiren, reinigt den krystallisirten aconitsauren Kalk, löst ihn, fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Umsetzungen und Zersetzungen, Verbindungen: Die Aconitsäure krystallisirt in weissen körnigen Krystallaggregaten, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, und ertheilt der wässerigen

*) *Braconnot*, welcher die Aconitsäure zuerst in *Equisetum fluviatile* auffand, doch für eine eigenthümliche Säure hielt, die er **Equisetsäure** nannte, fand in dieser Pflanze noch einen eigenthümlichen schönen gelben, krystallisirbaren Farbstoff, den er **Flavequisetin** nannte. Derselbe löst sich schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, auch etwas in Aether; er färbt mit Alaun gebeizte Baumwolle schön gelb.

Lösung einen rein sauren Geschmack. In der Hitze ist sie nicht flüchtig, sondern schmilzt bei 140° und liefert ausser Kohlensäure zwei neue flüchtige Säuren, die **Jtaconsäure** und die **Citraconsäure** (siehe Zersetzungen der Citronensäure), während zuletzt eine poröse Kohle zurückbleibt. Mit den Metalloxyden liefert sie die aconitsauren Salze, von welchen sich also der aconitsaure Kalk $= CaO, AtO^3$ natürlich findet und in Wasser schwer löslich ist; das aconitsaure Bleioxyd $= PbO, AtO^3$ und das aconitsaure Silberoxyd $= AgO, AtO^3$ sind weisse flockige, nicht krystallinische Niederschläge. Mit den Alkalien kann die Aconitsäure, wie *Baup* gezeigt hat, neutrale, zweifach saure und dreifach saure Salze bilden, welche alle in Wasser löslich sind, und sie ist besonders durch ihr Vermögen, dreifach saure Salze zu bilden, ausgezeichnet. (Die Hauptreactionen der drei Säuren: Fumarsäure, Mafursäure und Aconitsäure, welche alle dieselbe Elementarzusammensetzung haben, siehe im analytischen Anhange.)

4. Bernsteinsäure, Succylsäure $= C^4H^2O^3 = SuO^3$.

Aequivalent = 50.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur nicht sehr häufig, sie ist zuerst in dem bekannten fossilen Harze, dem Bernstein entdeckt worden, in welchem sie fertig gebildet vorkömmt; wahrscheinlich findet sie sich auch in *Lactuca virosa* als sogenannte **Lactucasäure** und auch in der *Artemisia Absynthium* glaubte man sie enthalten, als sogenannte **Wermuthsäure** (?). In mehreren Harzen jetzt lebender Nadelhölzer soll sie auch in geringer Menge enthalten sein. Die Bernsteinsäure entsteht, wie man in der neuesten Zeit gezeigt hat, künstlich bei sehr vielen Zersetzungen anderer organischer Substanzen; sie ist theils ein Oxydationsproduct ähnlich der Oxalsäure, mit welcher sie sich oft gemeinschaftlich bildet, so z. B. bei der Behandlung vieler Fette und Wachse mit Salpetersäure, ebenso bei der Behandlung von Buttersäure mit Salpetersäure; theils ist sie das Product der Gährung vieler Substanzen, wie z. B. des äpfelsauren Kalkes, des mafursauren, asparaginsauren,

aconitsauren, fumarsauren Kalkes, des in den Samen der *Legminosen* enthaltenen, beim Keimen derselben in Asparagin übergehenden Stoffes, des in den durch Pressen vom fetten Oele befreiten süssen Mandeln enthaltenen Stoffes u. s. w.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure kann man sich daher sehr vieler verschiedener Quellen bedienen. Früher wandte man hierzu ausschliesslich den Bernstein an, indem man diesen entweder für sich oder mit etwas Schwefelsäure der trockenen Destillation unterwarf. Hierbei geräth der Bernstein zuerst in Fluss, bläht sich dann sehr stark auf, liefert verschiedene brenzliche Producte, ein ätherisches Oel und Bernsteinsäure, welche dann jedoch stets einen brenzlichen Geruch besitzt und schwer von dem ätherischen Oele zu befreien ist. Später wandte man die Stearinsäure hauptsächlich an, welche man zu diesem Behufe in der Wärme so lange mit concentrirter Salpetersäure behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist; diese wird dann eingedampft, wobei ein Gemenge von Bernsteinsäure und Korksäure erhalten wird, aus welchem man durch vorsichtige Sublimation die reine Bernsteinsäure gewinnt, indem die Korksäure nicht flüchtig ist. In der neuesten Zeit endlich benutzt man den Saft der unreifen Vogelbeeren, welcher äpfelsauren Kalk enthält, der, wie *Dessaigne* zuerst entdeckt hat, bei der Gährung sehr viel Bernsteinsäure liefert. Nach *Liebig's* Vorschrift werden 3 Pfund roher äpfelsaurer Kalk, wie er aus dem Vogelbeersafte erhalten wird (siehe bei der Aepfelsäure), mit 10 Pfund Wasser von 40° zu einem Brei angerührt und mit 4 Unzen faulem Käse, die mit Wasser zerrieben worden, versetzt und in eine Temperatur von 30°—40° gebracht. Sehr bald beginnt eine Gährung und je langsamer diese erfolgt, desto grösser wird die Ausbeute an Säure; nach einigen Tagen ist die Gährung vollendet und es haben sich grosse Körner einer Verbindung von bernsteinsaurem Kalke mit kohlensaurem Kalke ausgeschieden. Diese werden so lange, als noch ein Aufbrausen erfolgt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann noch eine der hierzu verbrauchten gleichen Menge Schwefelsäure zugesetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, bis die körnige Beschaffenheit des Salzes verschwunden ist, und dann durch Leinwand filtrirt. Die Flüssigkeit, welche Bernsteinsäure und sauren bernsteinsauren Kalk enthält, wird bis zur Bildung einer Krystallhaut concentrirt; dann so lange

Lösung einen rein sauren Geschmack. In der Hitze ist sie nicht flüchtig, sondern schmilzt bei 140° und liefert ausser Kohlensäure zwei neue flüchtige Säuren, die **Jtaconsäure** und die **Citraconsäure** (siehe Zersetzungen der Citronensäure), während zuletzt eine poröse Kohle zurückbleibt. Mit den Metalloxyden liefert sie die aconitsauren Salze, von welchen sich also der aconitsaure Kalk $= CaO, AtO^3$ natürlich findet und in Wasser schwer löslich ist; das aconitsaure Bleioxyd $= PbO, AtO^3$ und das aconitsaure Silberoxyd $= AgO, AtO^3$ sind weisse flockige, nicht krystallinische Niederschläge. Mit den Alkalien kann die Aconitsäure, wie *Baup* gezeigt hat, neutrale, zweifach saure und dreifach saure Salze bilden, welche alle in Wasser löslich sind, und sie ist besonders durch ihr Vermögen, dreifach saure Salze zu bilden, ausgezeichnet. (Die Hauptreactionen der drei Säuren: Fumarsäure, Mafursäure und Aconitsäure, welche alle dieselbe Elementarzusammensetzung haben, siehe im analytischen Anhange.)

4. Bernsteinsäure, Succylsäure $= C^4H^2O^3 = SuO^3$.

Aequivalent $= 50$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur nicht sehr häufig, sie ist zuerst in dem bekannten fossilen Harze, dem Bernstein entdeckt worden, in welchem sie fertig gebildet vorkömmt; wahrscheinlich findet sie sich auch in *Lactuca virosa* als sogenannte **Lactucasäure** und auch in der *Artemisia Absynthium* glaubte man sie enthalten, als sogenannte **Wermuthsäure** (?). In mehreren Harzen jetzt lebender Nadelhölzer soll sie auch in geringer Menge enthalten sein. Die Bernsteinsäure entsteht, wie man in der neuesten Zeit gezeigt hat, künstlich bei sehr vielen Zersetzungen anderer organischer Substanzen; sie ist theils ein Oxydationsproduct ähnlich der Oxalsäure, mit welcher sie sich oft gemeinschaftlich bildet, so z. B. bei der Behandlung vieler Fette und Wachse mit Salpetersäure, ebenso bei der Behandlung von Buttersäure mit Salpetersäure; theils ist sie das Product der Gährung vieler Substanzen, wie z. B. des äpfelsauren Kalkes, des mafursauren, asparaginsauren,

aconitsauren, fumarsauren Kalkes, des in den Samen der *Legminosen* enthaltenen, beim Keimen derselben in Asparagin übergehenden Stoffes, des in den durch Pressen vom fetten Oele befreiten süssen Mandeln enthaltenen Stoffes u. s. w.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure kann man sich daher sehr vieler verschiedener Quellen bedienen. Früher wandte man hierzu ausschliesslich den Bernstein an, indem man diesen entweder für sich oder mit etwas Schwefelsäure der trockenen Destillation unterwarf. Hierbei geräth der Bernstein zuerst in Fluss, bläht sich dann sehr stark auf, liefert verschiedene brenzliche Producte, ein ätherisches Oel und Bernsteinsäure, welche dann jedoch stets einen brenzlichen Geruch besitzt und schwer von dem ätherischen Oele zu befreien ist. Später wandte man die Stearinsäure hauptsächlich an, welche man zu diesem Behufe in der Wärme so lange mit concentrirter Salpetersäure behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist; diese wird dann eingedampft, wobei ein Gemenge von Bernsteinsäure und Korksäure erhalten wird, aus welchem man durch vorsichtige Sublimation die reine Bernsteinsäure gewinnt, indem die Korksäure nicht flüchtig ist. In der neuesten Zeit endlich benutzt man den Saft der unreifen Vogelbeeren, welcher äpfelsauren Kalk enthält, der, wie *Dessaigne* zuerst entdeckt hat, bei der Gährung sehr viel Bernsteinsäure liefert. Nach *Liebig's* Vorschrift werden 3 Pfund roher äpfelsaurer Kalk, wie er aus dem Vogelbeersafte erhalten wird (siehe bei der Aepfelsäure), mit 10 Pfund Wasser von 40° zu einem Brei angerührt und mit 4 Unzen faulem Käse, die mit Wasser zerrieben worden, versetzt und in eine Temperatur von 30°—40° gebracht. Sehr bald beginnt eine Gährung und je langsamer diese erfolgt, desto grösser wird die Ausbeute an Säure; nach einigen Tagen ist die Gährung vollendet und es haben sich grosse Körner einer Verbindung von bernsteinsaurem Kalke mit kohlensaurem Kalke ausgeschieden. Diese werden so lange, als noch ein Aufbrausen erfolgt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann noch eine der hierzu verbrauchten gleichen Menge Schwefelsäure zugesetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, bis die körnige Beschaffenheit des Salzes verschwunden ist, und dann durch Leinwand filtrirt. Die Flüssigkeit, welche Bernsteinsäure und sauren bernsteinsauren Kalk enthält, wird bis zur Bildung einer Krystallhaut concentrirt; dann so lange

mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, als noch schwefelsaurer Kalk niederfällt, filtrirt, zur Krystallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle von Bernsteinsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Bernsteinsäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung als Bernsteinsäurehydrat = HO, SuO³ in grossen Tafeln, welche dem hexagonalen Systeme angehören; gewöhnlich erhält man sie in farblosen glänzenden Krystallblättchen. Sie ist im Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme leicht, in Aether wenig löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen eigenthümlichen, etwas kratzenden Geschmack. Sie schmilzt bei 180° und lässt sich, wenn sie rasch auf 235° erhitzt wird, unverändert sublimiren; wird sie aber längere Zeit in einer Temperatur von 140° erhalten, so verliert sie allmälig die Hälfte ihres Hydratwassers und sublimirt in zarten, weissen, haarförmigen Nadeln = HO, 2SuO³, welche etwas schwerer in Wasser und Alkohol löslich sind als das eigentliche Hydrat. Wird das Hydrat der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man als zartes Sublimat die wasserfreie Bernsteinsäure = SuO³, welche bei 145° schmilzt und bei 250° siedet, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, dagegen sich in Wasser nur langsam und unter Aufnahme von 1 Aeq. Hydratwasser auflöst. Die Bernsteinsäure wird zuweilen medicinisch angewandt, doch da sie ihre Wirkungen auf den Organismus nur einem geringen Gehalte an ätherischem Oele verdankt, so darf sie zu medicinischen Zwecken nur durch trockene Destillation des Bernsteins dargestellt werden. (Reactionen im analyt. Anhang.)

Ansichten über die Constitution: Die Bernsteinsäure wird von mehreren Chemikern als zweibasische Säure = 2HO + $C^8H^4O^6$ betrachtet; sie soll eine gepaarte Doppelsäure sein = 2HO, $C^6H^3O^3$, C^2HO^3, also bestehen aus Ameisensäure und einer Säure = $C^6H^3O^3$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Bernsteinsäure ist ausserordentlich beständig; sie wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chlor verändert und auch der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure widersteht sie. Leitet man aber den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure über reine Bernsteinsäure, so wird derselbe von der letztern unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt und es bildet sich eine sogenannte gepaarte Säure, die **Succinschwefelsäure** = $C^8H^3O^5, 2SO^3$, welche mit den Basen meistens lösliche krystallinische Salze bildet.

Verbindungen: Die Bernsteinsäure ist eine starke Säure und bildet besonders nur mit den Alkalien in Wasser lösliche, neutrale und saure, mit den übrigen Metalloxyden dagegen meist nur schwer lösliche oder unlösliche Salze. Von diesen ist die *bernsteinsaure Kalkerde* = $CaO, SuO^3 + 3aq.$, ein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Salz, interessant, das bei der trockenen Destillation ein dünnflüssiges, farbloses, bei 120° siedendes Product, das sogenannte **Succinon** = $C^{20}H^6O^2$ (?) bildet. — Das *bernsteinsaure Eisenoxyd* ist der gelatinöse hellrothbraune Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu neutraler Lösung von Eisensesquichlorid eine neutrale Lösung von bernsteinsaurem Natron hinzusetzt. Es ist gänzlich in Wasser unlöslich und man benutzt die neutralen bernsteinsauren Alkalien deshalb häufig zur Scheidung von Eisenoxyd und *Manganoxydul*, welches letztere mit der Bernsteinsäure ein leicht lösliches krystallisirbares Salz giebt. — Mit *Kali* bildet die Bernsteinsäure ein neutrales, ein zweifachsaures und ein vierfachsaures Salz. — Mit *Ammoniak* bildet die Bernsteinsäure verschiedene Verbindungen: Das *neutrale bernsteinsaure Ammoniak* ist hauptsächlich nur in der wässerigen Lösung bekannt und wird zuweilen als Reagens benutzt; beim Verdampfen dieser Lösung entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es krystallisirt das *zweifach bernsteinsaure Ammoniak* = $(H^3N\widehat{HO})HO + 2SuO^3$ in durchsichtigen, sauer schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, sechsseitigen Prismen, welche sich schon bei 140° vollständig zersetzen zu Wasser und einem neuen Körper, dem sogenannten **Bisuccinimid** = $C^8H^5NO^4$, welches mit 2 Aeq. Wasser in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirt. Sogenanntes **Succinamid** = $C^4H^4NO^2 = H^2N + SuO^2$ bildet sich, wenn bernsteinsaures Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak geschüttelt wird. (Siehe Verbindungen des Aethyloxydes.)

5. Aepfelsäure, Vogelbeersäure = $C^4H^2O^4$ = MaO^4.

Aequivalent = 58.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Aepfelsäure findet sich in dem Pflanzenreiche, wie man besonders in der neuesten Zeit nachgewiesen hat, äusserst verbreitet. Sie findet sich in dem Safte der meisten, besonders der unreifen Beeren und Steinfrüchte, auch in den Aepfeln u. s. w. Sie kann

künstlich aus dem Asparagin (siehe dieses) erhalten werden. Zur Darstellung der Aepfelsäure wendet man am besten die unreifen Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia* L.) oder nach *Erdmann* die Beeren von *Hippophaë rhamnoides* an, welche diese Säure am reinsten, theils frei, theils gebunden an Kalkerde, enthalten. Die unreifen schwachroth gefärbten Beeren werden ausgepresst, der erhaltene Saft durch Aufkochen geklärt, filtrirt, wieder am besten in einem zinnernen Kessel zum Kochen erhitzt und durch Zusatz von Kalkhydrat beinahe vollständig gesättigt, concentrirt und dann ruhig zum Erkalten hingestellt, wobei sich der gebildete äpfelsaure Kalk als körnig krystallinisches Pulver ausscheidet. Dieses wird ausgewaschen, mit warmer wässeriger Salpetersäure digerirt, die erhaltene Lösung warm filtrirt und wieder ruhig hingestellt, wobei sich zweifach äpfelsaure Kalkerde in Krystallen ausscheidet. Diese werden von der Mutterlauge getrennt, in siedendem Wasser gelöst, durch Zusatz einer Bleizuckerlösung zersetzt und der erhaltene Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, nachdem er sorgfältig mit Wasser ausgesüsst worden, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene Flüssigkeit von dem Schwefelblei abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft, wobei die reine Aepfelsäure erhalten wird.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Umsetzungen und Zersetzungen, Verbindungen: Die Aepfelsäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung schwer als krystallinische Masse, als *Aepfelsäurehydrat* $= HO + C^4H^2O^4$; sie ist farblos, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, zerfliesst in feuchter Luft rasch, schmeckt sehr stark und rein sauer. Die Aepfelsäure schmilzt schon bei 83°; wird sie längere Zeit auf 100° erhitzt, so verliert sie 1 Aeq. Wasser und es bleibt *Fumarsäurehydrat* $= HO, C^4HO^3$ als weisse krystallinische Masse zurück; wird aber die Temperatur auf 176° — 200° erhöht, so sublimirt *wasserfreie Fumarsäure* oder die sogenannte *Mafursäure* und 1 Aeq. Wasser entweicht. Beim Behandeln mit *Salpetersäure* wird die Aepfelsäure zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit concentrirter *Schwefelsäure* entweichen Kohlenoxydgas und Essigsäuredämpfe. Bei Berührung mit *Casein* tritt Bernsteinsäuregährung ein. Mit den Metalloxydsalzen bildet sie die *äpfelsauren Salze*, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie sich beim Erhitzen auf 250° in fumarsaure Salze verwandeln; die Ver-

bindungen mit den Alkalien sind in Wasser löslich und man kennt neutrale und saure Salze, weshalb sie von vielen Chemikern als zweibasische Säure $= 2HO + C^8H^4O^8$ betrachtet wird. Mit den übrigen Metalloxyden bildet sie meistens im Wasser unlösliche, theils gummiartige oder pflasterartige, theils krystallinische Salze. Besonders interessant ist das *äpfelsaure Bleioxyd* $= PbO, MaO^4 + 3$ aq. Dieses fällt als pflasterartiger Niederschlag beim Fällen einer Lösung von äpfelsaurem Alkali mit essigsaurem Bleioxyd zu Boden; lässt man aber diesen Niederschlag 24 Stunden unter der Flüssigkeit liegen, so verwandelt er sich allmälig in seidenglänzende, farblose, kleine Krystalle, welche vierseitige Prismen sind. Diese Krystalle werden unter siedendem Wasser wieder pflasterartig, bilden sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder.

Anhang zur Aepfelsäure:

Im innigsten Zusammenhang mit der Aepfelsäure steht das durch die neuern Versuche so interessant und wichtig gewordene **Asparagin** $= C^4H^4NO^3$. Dieser stickstoffhaltige indifferente Körper wurde zuerst in den jungen Spargeltrieben entdeckt; er findet sich in dem Safte der jungen Triebe sehr vieler Pflanzen, namentlich solcher, die der Familie der *Leguminosen* angehören, auch in der Eibischwurzel etc. Das Asparagin wird entweder aus dem Safte der jungen Spargeltriebe oder aus dem Safte junger Bohnen- oder Erbsenpflänzchen auf die Weise dargestellt, dass man den Saft durch Aufkochen klärt und auf diese Weise namentlich vom Eiweiss trennt, dann filtrirt und zur Krystallisation eindampft. Die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das Asparagin krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser in ausgezeichnet schönen, vollkommen wasserhellen, durchsichtigen, grossen rectangulären Octaëdern; es ist geruchlos, schmeckt fade und wirkt innerlich genossen nicht schädlich; es reagirt schwach sauer und kann sich mit einigen Basen vereinigen. Das Asparagin wird als das sogenannte Amid der Aepfelsäure betrachtet und seine rationelle Formel im krystallisirten Zustande ist daher $= H^2N + C^4H^2O^3 + 2$ aq., es wird deshalb auch **Maleamid** genannt. Das Asparagin ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung ammoniakalisch riechender, brenzlicher Dämpfe. Wird es mit

salpetriger Säure erwärmt, so entweicht **Stickstoffgas** und es bildet sich **Aepfelsäure**; lässt man es in einer unreinen Lösung an der Luft stehen, so fängt es sehr bald an zu gähren und verwandelt sich hierbei in bernsteinsaures Ammoniak. Wird das Asparagin mit starken Säuren oder mit starken Basen längere Zeit zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine neue Verbindung, die sogenannte

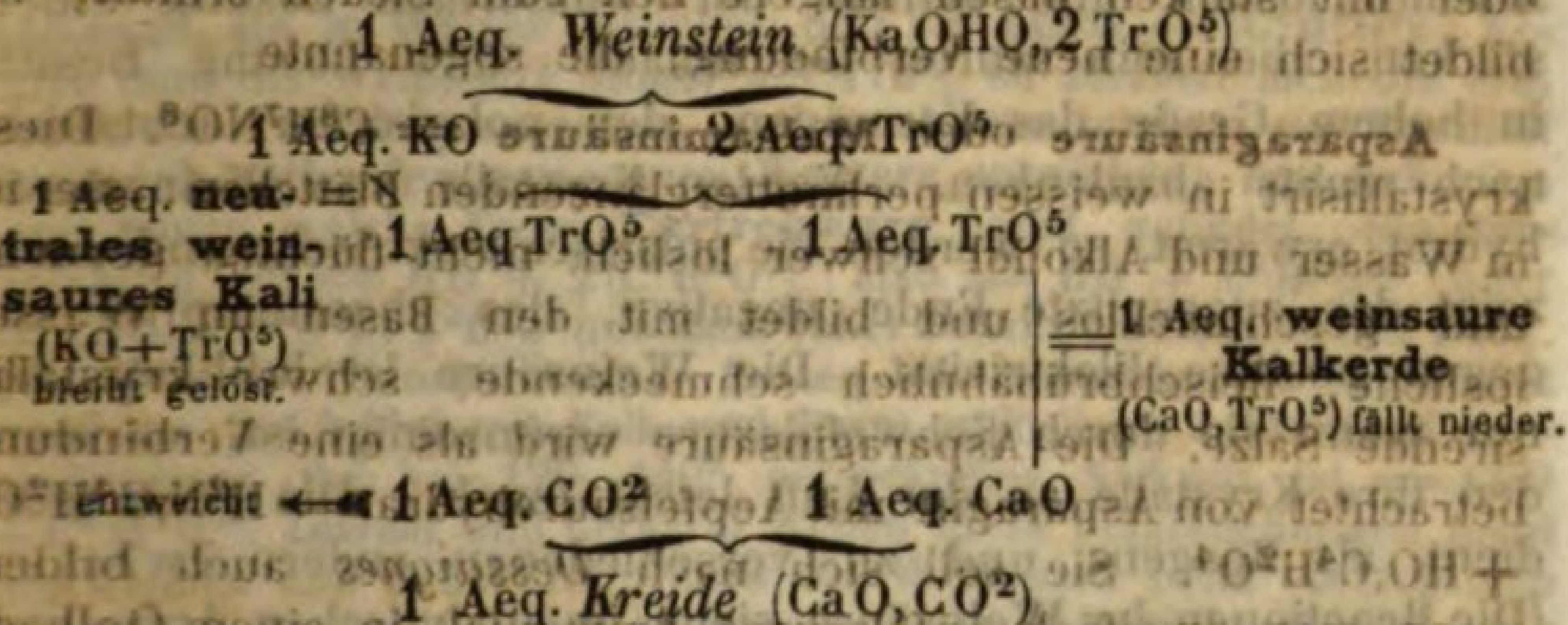
Asparaginsäure oder **Maleaminsäure** = $C^8H^7NO^8$. Diese krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen; sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, nicht flüchtig, geruch- und geschmacklos und bildet mit den Basen im Wasser lösliche, fleischbrühähnlich schmeckende, schwer krystallisirende Salze. Die Asparaginsäure wird als eine Verbindung betrachtet von Asparagin mit Aepfelsäurehydrat = $H^2N,C^4H^2O^3 + HO,C^4H^2O^4$. Sie soll sich nach *Dessaignes* auch bilden, wenn man zweifach äpfelsaures Ammoniak in einem Oelbade auf 180° erhitzt und den harzähnlichen Rückstand sechs Stunden lang mit Salzsäure kocht.

6. Weinsäure, Tartrylsäure = $C^4H^2O^5$ = TrO^5.

Aequivalent = 66.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Weinsäure findet sich häufig in der Natur in verschiedenen Pflanzensäften. Am reinsten wird sie in dem Safte der Weinbeeren, gebunden an Kali, angetroffen. Der frische Saft der Weinbeeren enthält neben Zucker, Farbstoffen u. s. w. das weinsaure Kali; geht derselbe in Gährung über, so bildet sich hierbei aus dem Zucker Alkohol und man erhält als Wein eine dünne alkoholische Flüssigkeit. In dieser ist aber das weinsaure Kali viel schwerer auflöslich als in reinem Wasser, und es scheidet sich daher mit der Zeit grösstentheils krystallinisch aus, setzt sich an die Wandungen der Fässer ab und ist allgemein unter dem Namen **Weinstein** bekannt. Dieses Salz dient, nachdem es auf verschiedene Weise von seinen Verunreinigungen (besonders von dem Farbstoffe) gereinigt worden, stets zur Darstellung der Weinsäure; denn künstlich konnte bis jetzt diese Säure noch nicht gebildet werden.

Zur Darstellung der Weinsäure wird der Weinstein zuerst mit Kreide gekocht, wobei sich unter Entwicklung von Kohlensäure neutraler weinsaurer Kalk niederschlägt, während in der Lösung neutrales weinsaures Kali bleibt, wie folgendes Schema zeigt:



Der weinsaure Kalk wird auf einem Filter gesammelt und aus der abfiltrirten Lösung die noch an Kali gebundene Weinsäure durch Chlorcalcium gefällt, wobei in der Lösung Chlorkalium bleibt, während wieder neutraler weinsaurer Kalk zu Boden fällt, der mit dem vorher gesammelten vereinigt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Hierauf wird der erhaltene weinsaure Kalk mit etwas überschüssiger Schwefelsäure digerirt, wobei sich schwefelsaurer Kalk (Gyps) bildet, der ungelöst bleibt, während die Weinsäure in die Auflösung geht. Die erhaltene Lösung wird zur Syrupdicke eingedampft und es krystallisirt dann nach längerem Stehen die Weinsäure aus derselben in Krystallen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren noch vollständig gereinigt werden.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Weinsäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung in grossen, schönen, wasserhellen Krystallen, welche schiefe rhomboëdrische Prismen mit abgestumpften Grundkanten und scharfen Seitenkanten sind. In diesem krystallisirten Zustande ist sie noch verbunden mit 1 Aeq. Hydratwasser zu Weinsäurehydrat = HO,TrO^5. Wird dieses nach *Fremy* auf verschiedene Temperaturen erwärmt, so verliert es anfangs nur einen Theil seines Hydratwassers und erst nach längerer Zeit geht sämmtliches Wasser fort und man erhält die wasserfreie Weinsäure als weisse, unkrystallinische, in Wasser,

Alkohol und Aether unlösliche indifferente Masse, welche sich nur bei längerer Digestion mit Wasser wieder zu Weinsäurehydrat auflöst. (Ueber das Verhalten der Weinsäure in höherer Temperatur siehe Umsetzungen und Zersetzungen derselben.) Das Weinsäurehydrat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen starken, aber rein sauren Geschmack. Ihre Lösung besitzt in hohem Grade das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken. Werden Krystalle von Weinsäurehydrat erwärmt, so werden sie polarisch elektrisch, und zwar zeigt das zugespitzte Ende negative, das abgestumpfte dagegen positive Elektricität. Die Weinsäure ist luftbeständig, nur wenn sie durch Schwefelsäure verunreinigt ist, so werden ihre Krystalle an der Luft leicht feucht. Die Weinsäure dient als Reagens und zu verschiedenen andern Zwecken. (Die Reactionen der Weinsäure siehe im analytischen Anhange.)

Ansichten über die Constitution: Die einfachste Formel für die Weinsäure ist: $C^4H^2O^5$ und ihr Hydrat ist dann $= HO, C^4H^2O^5$. Es zeigt jedoch die Weinsäure alle die Verhältnisse, welche viele Chemiker als Eigenthümlichkeiten der mehrbasischen Säuren betrachten, und sie ist namentlich dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht saure Salze und Doppelsalze bildet; deshalb wird sie besonders in der neuesten Zeit von sehr vielen Chemikern zu den zweibasischen Säuren gezählt und die Formel ihres Hydrats ist dann $= 2HO + C^8H^4O^{10}$. Einige Chemiker betrachten sie auch als gepaarte Doppelsäure, bestehend aus 1 Aeq. Essigsäurehydrat verbunden mit 2 Aeq. Kleesäurehydrat $= HO, Ac O^3 + 2(HO \cdot Ox O^3) = 2HO + C^8H^4O^{10}$. Da die Weinsäure sowie ihre Salze in hohem Grade das Vermögen besitzen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken, so hat man vorgeschlagen, die Säure zum Unterschiede von der Traubensäure (siehe diese) **Dextroracemsäure** zu nennen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Veränderungen, welche das Weinsäurehydrat in höherer Temperatur erleidet, sind besonders von *Fremy* in der neuesten Zeit wieder untersucht worden. Erhitzt man fein gepulverte, bei 100° getrocknete Weinsäure in einem Oelbade auf 100—150°, so erleidet sie keinen Gewichtsverlust; dagegen fängt sie bei 160—170° an zu schmelzen, verliert hierbei ganz allmälig Wasser und nach langem Erhitzen bei dieser Temperatur bleibt endlich wasserfreie Weinsäure zurück, während zugleich mit dem Wasser wenige saure Dämpfe entweichen. Wird die Erhitzung der Weinsäure auf 170° nur stufenweise vorge-

nommen, so entweicht zuerst nur der vierte Theil des Wassers und es bildet sich eine eigenthümliche neue Säure = $3HO + 4(C^4H^2O^5)$ oder = $3(HO, C^4H^2O^5) + C^4H^2O^5$, die von *Fremy* genannte **Tartralsäure**, welche als eine Verbindung von 1 Aeq. wasserfreier Weinsäure mit 3 Aeq. Weinsäurehydrat betrachtet werden kann. Die Tartralsäure ist eine leicht zerfliessliche, stark sauer schmeckende Substanz; sie sättigt 3 Aeq. Basis und bildet mit Kalkerde ein in Wasser lösliches Salz = $3CaO + 4(C^4H^2O^5)$. Erhitzt man die Weinsäure länger auf 170°, so zersetzt sich die erst gebildete Tartralsäure weiter, und nachdem wieder ein Viertheil des noch vorhanden gewesenen Wassers entwichen, hat sich eine neue Säure, welche *Fremy* **Tartrelsäure** nennt, gebildet. Die Tartrelsäure ist = $HO + 2(C^4H^2O^5)$, also = $HO + C^8H^4O^{10}$ oder = $(HO, C^4H^2O^5) + C^4H^2O^5$ und kann daher als eine Verbindung von 1 Aeq. wasserfreier Weinsäure und 1 Aeq. Weinsäurehydrat betrachtet werden. Sie bildet mit Kalk und Baryt unlösliche schmierige Verbindungen; ihr bei 120—140° getrocknetes Kalksalz ist = $CaO + C^8H^4O^{10}$. *Laurent* und *Gerhardt* wollen diese Untersuchungen nicht anerkennen und behaupten, dass die Weinsäure beim vorsichtigen Erwärmen in einem Oelbade bis zur vollendeten Schmelzung ohne Gewichtsverlust in eine neue gummiartige, zerfliessliche Säure, die sogenannte **Metaweinsäure** übergehe, welche sich erst nach längerem Schmelzen unter Wasserverlust in eine andere Säure, die **Isoweinsäure** umwandle, die mit Kalkerde ein leicht lösliches, syrupartiges, unkrystallisirbares Salz bilde. Werde das Schmelzen der Säure in etwas höherer Temperatur so lange fortgesetzt, bis sich dieselbe anfängt aufzublähen, so bilde sich eine dritte Säure = $HO, C^8H^3O^9$, deren Kalksalz = $CaO, C^8H^3O^9$ sehr zähe sei. Diese Säure wurde **Isotartridsäure** genannt und ihr Hydrat entspricht 2 Aequivalenten der wasserfreien Weinsäure = $C^8H^4O^{10}$.

Wird das Weinsäurehydrat der trockenen Destillation (nach *Arppe* am besten bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Bimssteinpulver und gepulverter Weinsäure) unterworfen, so erhält man ausser Essigsäure, brenzlichen Producten, Kohlensäure und Wasser noch eine neue flüchtige Säure, die sogenannte **Pyroweinsäure** oder **Brenzweinsäure**, welche als eine geruchlose, farblose, kühlend sauer schmeckende krystallinische Substanz erscheint, die bei 100° schmilzt und bei 190° siedet, sich unverändert destilliren lässt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Im krystallisirten Zustande enthält sie 1 Aeq. Hydratwasser und ist daher Pyroweinsäurehydrat = $HO + C^5H^3O^3$. Wird dieses aber mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man als Destillat eine ölige in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, bei 230° siedende, selbst bei —10° noch nicht erstarrende Flüssigkeit = $C^5H^3O^3$. (Wasserfreie Pyroweinsäure?) Diese verwandelt sich bei Uebergiessen mit Wasser und wässerigen Alkalien allmälig wieder in krystallisirende Pyroweinsäure.

Wird das Weinsäurehydrat bei Zutritt der Luft erhitzt, so verkohlt es unter Entwicklung eines eigenthümlichen, dem verbrennenden Zucker etwas ähnlichen Geruches.

In der wässerigen Auflösung scheint sich die Weinsäure

allmälig besonders in schlecht verschlossenen Gefässen zu zersetzen, es bildet sich viel Schimmel und wahrscheinlich etwas Essigsäure. Bringt man in die wässerige Auflösung der Weinsäure Bleisuperoxyd (PbO^2), so ist die Zersetzung vollständig und es bilden sich Ameisensäure und Kohlensäure.

Durch Salpetersäure wird die Weinsäure rasch zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt.

Durch Schwefelsäure wird die trockene Weinsäure zersetzt; sie färbt sich schwarz und es entwickeln sich schweflige Säure, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas in grosser Menge.

Chlor und Brom wirken dagegen nicht zerstörend auf die Weinsäure ein.

Wird Weinsäure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von essigsaurem Kali und oxalsaurem Kali.

Verbindungen: Die Weinsäure ist eine der stärksten Säuren und bildet mit den Metalloxyden sehr verschiedenartige Verbindungen, von welchen verhältnissmässig wenige im Wasser auflöslich sind; sie ertragen meistentheils eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen und liefern bei der trockenen Destillation eigenthümliche Producte. Einige weinsaure Salze sind gährungsfähig und das Product einer solchen Gährung ist Buttersäure.

Je nach der Ansicht, die man über die Constitution der Weinsäure besitzt, können auch die Salze dieser Säure als verschieden zusammengesetzt betrachtet werden. Hält man die Weinsäure für eine gewöhnliche einfach basische Säure $= HO\,C^4H^2O^5$, wie es hier geschehen ist, so findet man, dass diese Säure sehr leicht neutrale und zweifach saure Salze und ausserdem auch Doppelsalze bildet; es ist hiernach der gewöhnliche Weinstein $= \widehat{KO, HO} + 2\,TrO^5$ und der Brechweinstein ist $= KO, TrO^5 + SbO^3, TrO^5$ (siehe unten). Nimmt man aber an, die Weinsäure sei eine zweibasische Säure $= 2HO, C^8H^4O^{10}$, dann ist der Weinstein ein neutrales Salz der Weinsäure, in welchem aber 1 Aeq. Kali durch 1 Aeq. basisches Wasser ersetzt worden ist und seine Formel ist dann $= {KO \atop HO} + C^8H^4O^{10}$. Das sogenannte neutrale weinsaure Kali ist dann $= 2KO + C^8H^4O^{10}$ und der Brechweinstein ist ein neutrales Salz, worin 1 Aeq. Kali durch 1 Aeq. Antimonoxyd vertreten ist $= {KO \atop SbO^3} + C^8H^4O^{10}$ u. s. w. Die Auflösungen der weinsauren Salze lenken wie die reine Säure das polarisirte Licht stark nach rechts ab. Von den weinsauren Salzen verdienen folgende einer besondern Erwähnung:

Weinsaures Kali. Man kennt hauptsächlich zwei verschiedene Verbindungen zwischen Weinsäure und Kali:

Das neutrale weinsaure Kali = $KO\,TrO^5$ krystallisirt mit $^1/_2$ Aeq. Wasser in ausgezeichnet schönen, grossen rhombischen Krystallen und wird erhalten, wenn man den gewöhnlichen Weinstein mit kohlensaurem Kali sättigt und zur Krystallisation eindampft; es ist leicht in Wasser löslich, zersetzt sich erst bei 220°, wird beim Erwärmen polar-elektrisch und ist auch als **Tartarus tartarisatus** bekannt.

Das saure weinsaure Kali = $KO, HO, 2\,TrO^5 = KO, TrO^5 + HO, TrO^5$ ist das wichtigste Salz der Weinsäure und dient zur Darstellung fast aller übrigen Weinsäurepräparate; es wird gewöhnlich **Weinstein, Cremor Tartari** genannt und seine durch Reinigung erhaltenen Krystalle kommen als **Crystalli Tartari** im Handel vor; es ist als **Tartarus depuratus** officinell. Der Weinstein scheidet sich aus dem gährenden Traubensafte ab und wird von seinen Beimengungen durch mehrmaliges Umkrystallisiren, Behandeln mit Thierkohle, Bleichen am Sonnenlichte und Digestion mit Salzsäure vollkommen gereinigt; es krystallisirt meistens nur in kleinen Krystallen des rhombischen Systemes, ist in Wasser sehr schwer, in starken Säuren dagegen leicht löslich. 1 Theil Weinstein braucht bei gewöhnlicher Temperatur 200—220 Theile, bei 100° dagegen nur 15 Theile Wasser zur Auflösung. Beim Glühen zersetzt sich der Weinstein unter Entwicklung vieler brennbarer Gase und Hinterlassung eines innigen Gemenges von Kohle und kohlensaurem Kali, welches sehr häufig zur Darstellung des chemisch-reinen kohlensauren Kali benutzt wird (siehe „Führer in die unorg. Chemie", S. 511). Auch zur Reduction von Metalloxyden wird dieses Gemenge zuweilen angewandt unter dem Namen schwarzer Fluss. (Den sogenannten weissen Fluss stellte man sich früher dar durch Glühen von 4 Theilen Weinstein mit 2 Theilen Salpeter, wobei sich ein durch Cyankalium verunreinigtes kohlensaures Kali bildet.)

Der Weinstein dient zur Darstellung einer grossen Zahl eigenthümlicher Doppelsalze von neutralem weinsaurem Kali mit andern weinsauren Salzen. Von diesen Doppelsalzen sind folgende erwähnungswerth:

1) Das weinsaure Kali-Antimonoxyd = $KO, TrO^5 + SbO^3, TrO^5 + aq.$ Dieses wichtige und bekannte Brech-

mittel ist als **Stibio-Kali tartaricum**, **Tartarus emeticus**, **Tartarus stibiatus**, **Brechweinstein** officinell. Es wird am besten dargestellt durch einstündiges Kochen von 4 Theilen vollkommen arsenfreiem Antimonoxyd und 5 Theilen gereinigtem Weinstein mit 16 Theilen Wasser, wobei das verdunstende Wasser wieder durch frisches zu ersetzen ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird dann concentrirt, siedend heiss filtrirt und ruhig hingestellt, wobei der reine Brechweinstein in grossen, regelmässig ausgebildeten rhombischen Octaëdern mit 1 Aeq. Krystallwasser krystallisirt. Der Brechweinstein ist specifisch sehr schwer; seine Krystalle sind anfangs vollkommen wasserhell und lebhaft glänzend, sie werden aber besonders beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen, oder wenn sie an der Luft liegen, brüchig, weiss und undurchsichtig. Zur Auflösung bedarf der Brechweinstein 2 Theile siedendes und 14 Theile kaltes Wasser und seine Lösung schmeckt sehr unangenehm süsslich metallisch; innerlich genossen bewirkt er in kleinen Gaben heftiges Erbrechen, in grösseren Gaben kann er selbst tödtlich wirken. In Alkohol ist er unauflöslich. Wird er auf 200—220° erhitzt, so verliert er nicht nur sein Krystallwasser, sondern es entweichen aus der Weinsäure noch ausserdem zwei Aequivalente Wasser und es bildet sich eine neue Substanz, die aber allmälig beim Liegen unter Wasser wieder in Brechweinstein übergeht. Man kann diese Verbindung betrachten als ein Doppelsalz einer neuen Säure $= C^4HO^4 = KO, C^4HO^4 + SbO^3, C^4HO^4$. Der officinelle Brechweinstein enthält stets A r s e n, wenn zu seiner Darstellung arsenhaltiges Antimonoxyd angewandt wurde; nach *Mohr* kann man in demselben leicht die geringste Menge von Arsen entdecken, wenn man einen Krystall des zu prüfenden Brechweinsteins in einem eisernen Löffelchen, was mit einem kleinen Eisenbleche zugedeckt wird, erst gelinde erhitzt, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen und dann die Hitze verstärkt, indem man zugleich das Eisenblech entfernt. War nur eine Spur von Arsen zugegen, so lässt sich diese durch den knoblauchartigen Geruch, der sich bei diesem Erhitzen äusserst deutlich und anhaltend zeigt, mit Sicherheit nachweisen.

Dampft man die Mutterlauge, aus welcher man die Brechweinsteinkrystalle erhalten hat, weiter ein, so krystallisirt eine andere Verbindung heraus, der sogenannte **n e u t r a l e B r e c h w e i n s t e i n** $= KO, TrO^5 + SbO^3, 3TrO^5 + 5$ aq.

2) Das weinsaure — borsaure Kali-Natron. Man unterscheidet hier hauptsächlich zwei verschiedene Verbindungen, welche in der neuern Zeit besonders von *Wittstein* untersucht worden sind. — Den **Tartarus boraxatus, Cremor Tartari solubilis, Boraxweinstein** erhält man durch gemeinschaftliches Auflösen von 1 Thl. Borax- und 3 Thln. reinem Weinstein in 10 Thln. siedendem Wasser und durch sorgfältiges Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Trockenheit. Nach *Wittstein* tritt 1 Aeq. Borax mit 2 Aeq. Weinstein in Wechselwirkung und die vollkommen getrocknete Verbindung ist $= NaO + 2 (BO^3, TrO^5) + 2 (KO, TrO^5)$. Der Boraxweinstein ist weiss, lässt sich leicht pulvern, wird an der Luft feucht und ist in jedem Verhältnisse von Wasser zu einer kühlend und sauer schmeckenden Flüssigkeit löslich. — Die zweite Verbindung ist der **Boraxsäureweinstein** der französischen Pharmacopöe, welcher durch gemeinschaftliches Auflösen von 1 Thl. Boraxsäure und 5 Thln. Weinstein in Wasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Trockenheit dargestellt wird. Nach *Wittstein* wirkt 1 Aeq. Boraxsäure auf 1 Aeq. Weinstein und bildet eine Verbindung $= KO + 2 (BO^3, TrO^5) + (KO, 2 TrO^5)$.

3) Das weinsaure Kali-Eisenoxyd-Oxydul ist ebenfalls hauptsächlich nur als officinelles Präparat zu erwähnen, es wird auch **Ferro-Kali tartaricum, Tartarus ferratus, Tartarus martialis, Eisenweinstein** genannt. Es soll nach den verschiedenen Pharmacopöen auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden; so nach der sächsischen Pharmacopöe durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Weinstein. Die erhaltene Lösung ist grünlich bis braun und besteht aus einem Gemenge der Doppelsalze von weinsaurem Kali mit weinsaurem Eisenoxydul und weinsaurem Eisenoxyd, indem bei der Digestion des Eisenoxydhydrates mit Weinstein eine nicht unbedeutende Menge Eisenoxyd durch Weinsteinsäure zu Eisenoxydul reducirt wird, während sich die Weinsteinsäure höher oxydirt. Dampft man die erhaltene Lösung ein, so erhält man einen leicht pulverisirbaren braungelben, im Wasser vollständig löslichen Rückstand. Nach der preussischen Pharmacopöe soll man zur Darstellung des Tartarus ferratus Eisenfeile in Weinstein auflösen, wobei sich ein ähnliches, aber gewöhnlich unreineres Präparat bildet.

4) Das weinsaure Kali-Ammoniak $= KO, TrO^5 +$

$H^3N, \widehat{HO}TrO^5 + aq.$ Dieses Präparat ist der **Tartarus ammoniatus** der Pharmacopöen und wird durch Uebersättigen der siedend heissen Lösung des reinen Weinsteins mit Ammoniak und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation dargestellt. Er krystallisirt in wasserhellen vier- und sechsseitigen Prismen, welche beim Liegen an der Luft verwittern, in Wasser leicht löslich sind und der Lösung einen scharf salzigen Geschmack ertheilen.

5) Weinsaures Kali-Natron $= KO, TrO^5 + NaO, TrO^5 + 8 aq.$ Dieses Salz ist officinell als **Tartarus natronatus, Sal Seignette, Natronweinstein,** und wird durch Sättigen einer siedend heissen Lösung von Weinstein mit kohlensaurem Natron und Eindampfen der Lösung dargestellt. Es ist ausgezeichnet durch seine leichte Krystallisirbarkeit. Seine Krystalle sind grosse, vollkommen wasserhelle, 4, 6 bis 12 und mehrseitige Prismen mit geraden Endflächen. In Wasser ist es leicht löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen milden salzigen Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt es, verliert sein Krystallwasser und beim Glühen zersetzt es sich unter Entwicklung vieler brenzlicher Dämpfe, während ein inniges Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron zurückbleibt.

Weinsaures Natron. Die Weinsäure bildet mit dem Natron zwei in Wasser leicht lösliche Verbindungen, das neutrale weinsaure Natron $= NaO, TrO^5 + 2 aq.$, welches leicht mit andern weinsauren Salzen Doppelsalze bildet, und das zweifach weinsaure Natron $= NaO, \widehat{HO}, 2 TrO^5 + 2 aq.$

Weinsaurer Kalk. Auch mit der Kalkerde bildet die Weinsäure ein neutrales Salz $= CaO, TrO^5 + 4 aq.$, welches in Wasser kaum löslich ist und ein saures Salz $= CaO, \widehat{HO}, 2 TrO^5$, welches sich in manchen Pflanzensäften findet und 140 Theile Wasser zu seiner Lösung bedarf.

Weinsaures Bleioxyd $= PbO, TrO^5$ fällt als weisses in Wasser unlösliches Pulver nieder, wenn man zu einer Auflösung eines weinsauren Salzes essigsaures Bleioxyd hinzusetzt. — *Weinsaures Silberoxyd* und *weinsaures Quecksilberoxyd* sind ebenfalls weiss und beinahe unlöslich.

Weinsäure und Ammoniak vereinigen sich unter Aufnahme von Constitutionswasser in mehreren Verhältnissen. Das **neutrale weinsaure Ammoniak** $= H^3N, \widehat{HO}, TrO^5$ ist in Wasser leicht, das **zweifach weinsaure Ammoniak** $= (H^3N, \widehat{HO}), \widehat{HO}, TrO^5$ in Wasser sehr schwer auflöslich.

Anhang zur Weinsäure:

Die gewöhnliche Weinsäure besitzt, wie schon längere Zeit bekannt war, das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken; doch hat *Pasteur* durch seine interessanten Untersuchungen gelehrt, dass es auch noch eine **linksdrehende Weinsäure** giebt, welche ein Bestandtheil der Traubensäure (siehe unten) ist. Stellt man sich nämlich traubensaures Natron-Ammoniak oder traubensaures Natron-Kali dar, so geht eine Spaltung der Traubensäure vor sich und bei langsamer Krystallisation bilden sich zweierlei Arten von Krystallen, die sich in ihrer Form wie Bild und Spiegelbild oder wie rechts und links unterscheiden, sonst aber gleiches specifisches Gewicht, gleiche chemische Zusammensetzung, gleiche Löslichkeit und selbst gleich starkes Drehungsvermögen, nur nach entgegengesetzten Richtungen hin, besitzen. Trennt man die auf diese Weise erhaltenen verschiedenen Krystalle durch Aussuchen, löst man jede Art für sich besonders in Wasser auf und fällt ihre Lösung durch ein Baryt oder Bleisalz, so kann man durch Zersetzung der erhaltenen Niederschläge mit Schwefelsäure die reinen Säuren gewinnen, welche beide in Krystallen erhalten werden können, die gleiche Zusammensetzung $(HO, C^4H^2O^5)$, gleiches specifisches Gewicht (1,75) und gleiche Löslichkeit zeigen. Die eine dieser Säuren dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und wurde daher **Dextroracemsäure** genannt; diese entspricht ganz der Weinsäure und ist mit dieser identisch. Die andere Säure dreht dagegen den polarisirten Lichtstrahl nach links und wurde daher **Levoracemsäure** genannt; diese kommt mit der Weinsäure sehr nahe überein, wird von *Löwig* auch **Antiweinsäure** genannt. Beide Säuren unterscheiden sich von der Traubensäure. Vermischt man aber ihre concentrirten Lösungen mit einander, so entwickelt sich eine bemerkliche Wärme und es scheiden sich Krystalle aus von der eigentlichen

7. Traubensäure, Uvinsäure = $C^4H^2O^5$ = UvO^5.

Aequivalent = 66.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Traubensäure wurde von *Kestner* in Thann im Jahre 1830 entdeckt und es soll besonders der aus dem Süden, aus Neapel, Sicilien und Oporto stammende Weinstein sehr oft Traubensäure enthalten. Sie wird ganz auf dieselbe Weise wie die Weinsäure dargestellt, doch wird nur sehr selten traubensäurehaltiger Weinstein gefunden. Nach den neuesten Mittheilungen von *Pasteur* über den Ursprung der Traubensäure findet sich diese hauptsächlich in den rohen Weinsteinen Italiens, des südlichen Frankreichs und in geringerer Menge auch in den Weinsteinen Oesterreichs, Ungarns und Steiermarks; sie ist ein reines Naturproduct und kann nicht auf künstliche Weise aus der Weinsäure dargestellt werden.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Traubensäure krystallisirt aus der wässerigen Auflösung in grossen rhomboidischen Prismen, welche gewöhnlich zu Drusen vereinigt sind. Sie ist dann Traubensäurehydrat = $HO, C^4H^2O^5 + aq.$ und enthält 1 Aeq. Krystallwasser (was die Weinsäurekrystalle nicht enthalten). Ihre Krystalle sind vollkommen wasserhell und glänzend, an der Luft werden sie matt, trübe und weiss, sie verwittern und verlieren allmälig ihr Krystallwasser. Die Traubensäure ist in Wasser und Alkohol in geringerer Menge löslich als die Weinsäure; sie ertheilt der wässerigen Lösung einen starken, angenehm sauren Geschmack. Die Traubensäure lenkt das polarisirte Licht nicht ab. (Die Reactionen der Traubensäure siehe im analytischen Anhange.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Traubensäure erleidet in höherer Temperatur nach *Fremy* ganz dieselben Veränderungen wie die Weinsäure, indem sie sich erst in die sogenannte **Paratartralsäure** = $3HO + 4UvO^5$, dann in die **Paratartrelsäure** = $HO + 2UvO^5$ und endlich in die **wasserfreie Traubensäure** = $C^4H^2O^5$ umwandelt. Wird nach *Berzelius* die Traubensäure bei 200° einer trockenen Destillation unterworfen, so bilden sich ausser Kohlensäure, Wasser, Essigsäure und verschiedenen brenzlichen Producten zugleich auch **Brenzweinsäure** (siehe oben S. 121) und **Brenztraubensäure** = $HO, C^6H^3O^5$, welche letztere nur als Hydrat bekannt ist und eine unkrystallinische, schwach gelb gefärbte, syrupöse Masse darstellt, welche sich beim Erhitzen theilweise zersetzt und mit den Basen theils krystallisirende, theils gummiähnliche Salze bildet. Im Uebrigen erleidet die Traubensäure ähnliche Zersetzungen wie die Weinsäure.

Verbindungen: Die Traubensäure ist eine sehr starke Säure und bildet mit den Basen die traubensauren Salze, die viele Aehnlichkeiten mit den weinsauren Salzen besitzen. Nach *Pasteur* geht die Traubensäure, welche aber als eine Verbindung von Weinsäure mit Antiweinsäure (siehe oben S. 127 im Anhange zur Weinsäure) zu betrachten ist, gewöhnlich als Ganzes ihre Verbindungen ein; nur bei der Darstellung des traubensauren Natron-Kalis, des traubensauren Ammoniak-Kalis und des traubensauren Ammoniak-Natrons sind bis jetzt solche Trennungen beobachtet worden.

8. **Citronsäure, Citronensäure** $= C^6H^3O^6 = CiO^6$.

Aequivalent = 87.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Citronsäure findet sich in der Natur theils frei, theils gebunden an Kali oder Kalkerde in sehr vielen Pflanzensäften, besonders aber in vielen Früchten, so in den Citronen, in den Johannisbeeren, Erdbeeren, Kirschen u. s. w. Doch auch in vielen Wurzeln und andern Pflanzentheilen, so in den Zwiebeln, Kartoffeln, Runkelrüben, in *Richardsonia scabra*; nach *Rochleder* enthalten alle *Rubiaceen* Citronsäure, überhaupt findet sie sich viel häufiger, als man früher glaubte.

Künstlich konnte die Citronsäure noch nicht gebildet werden; man benutzt daher zu ihrer Darstellung beinahe nur den Saft der Citronen, welcher, nachdem er durch Aufkochen mit Eiweiss geklärt worden, in der Wärme vollständig mit kohlensaurem Kalk bis zum Verschwinden der sauren Reaction gesättigt wird, wobei sich die in dem Safte enthaltene freie Citronsäure als unlöslicher citronsaurer Kalk ausscheidet. Dieser wird gut ausgewaschen, dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Lösung von dem gebildeten schwefelsauren Kalke abfiltrirt. Aus derselben wird durch Eindampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren die reine Citronsäure erhalten.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Citronsäure ist im wasserfreien Zustande nicht bekannt; sie krystallisirt aus der heissen wässerigen Auflösung als Citronsäurehydrat $= HO, CiO^6$ in grossen, wasserhellen

rhombischen Prismen, lässt man sie aber bei gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisiren, so enthält sie 1 Aeq. Krystallwasser und ihre Krystalle sind ebenfalls rhombische Prismen, doch $= HO, CiO^6 + aq$. Die Citronsäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, doch nicht in Aether auf; sie ertheilt der wässerigen Lösung einen starken, aber angenehm sauern Geschmack. An der Luft hält sie sich unverändert oder verwittert etwas; die mit Schwefelsäure verunreinigte wird an der Luft feucht und greift sich feucht an. Die Reactionen der Citronsäure sind im analytischen Anhange bemerkt.

Ansichten über die Constitution: Die Annahme, dass die Citronsäure $= C^6H^3O^6$ zusammengesetzt sei, wird besonders und mit Recht von *Löwig* vertreten. *Liebig* betrachtet dagegen die Citronsäure als eine dreibasische Säure $= C^{12}H^5O^{11}$, da es ihm gelang, das Silbersalz dieser Säure $= 3AgO + C^{12}H^5O^{11}$ darzustellen. *Berzelius* betrachtete dagegen die Citronensäure $= C^4H^2O^4$ und er behauptete, dass das erwähnte von *Liebig* dargestellte Silbersalz $(3AgO + C^{12}H^5O^{11})$ nichts sei als ein Gemenge von 1 Aeq. aconitsaurem Silberoxyd mit 2 Aeq. citronsaurem Silberoxyd $= AgO, C^4HO^3 + 2(AgO, C^4H^2O^4)$. (Siehe Verbindungen der Citronsäure.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Sehr interessante Veränderungen erleidet die Citronsäure in höherer Temperatur. Wird die in der Kälte krystallisirte Citronsäure auf 100° erwärmt, so verliert sie ihr Krystallwasser, bei 150° fängt sie an zu schmelzen, in etwas höherer Temperatur beobachtet man ein Aufkochen, und es entweichen neben Kohlensäure und Kohlenoxyd ganz eigenthümlich säuerlich riechende Dämpfe (Aceton??). Bei 195° und bis 270° entweichen eigenthümlich flüchtige Producte, während eine gelbe aufgeblähte Masse zurückbleibt. Das erste Hauptproduct, welches bei der Erwärmung der Citronsäure auftritt, ist stets die **Aconitsäure**; doch bildet sich hiervon aus der Citronsäure verhältnissmässig stets nur wenig. Wird jedoch die Citronsäure einer förmlichen trockenen Destillation unterworfen, so erhält man neben verschiedenen gasförmigen Producten ein öliges, beim Erkalten erstarrendes Destillat, welches zwei neue eigenthümliche Säuren enthält, und zwar

1. die **Itaconsäure** $= HO + C^5H^2O^3$, welche nur im Hydratzustande als eine in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche, in rhombischen Oktaëdern krystallisirende Substanz bekannt ist. Sie ist eine einbasische Säure, schmilzt bei 160° und verflüchtigt sich in weissen stechenden Dämpfen. Sie wurde von *Baup* auch **Citricicsäure** genannt. Wird sie über ihren Siedepunkt erhitzt, so verliert sie Wasser und geht in die zweite Säure, welche

auch in dem Destillate der trockenen Destillation der Citronsäure gefunden wird, über, in

2. die **Citraconsäure** oder nach *Baup* **Citribicsäure** $= C^5H^2O^3$. Diese Säure kommt in ihrer Zusammensetzung mit der Itaconsäure überein, doch kennt man sie sowohl wasserfrei als im Hydratzustand $= HO, C^5H^2O^3$ und nach *Gottlieb's* neuesten Untersuchungen ist sie als eine zweibasische Säure $= 2HO, C^{10}H^4O^6$ zu betrachten. Sie entsteht auch bei der trockenen Destillation der Milchsäure (siehe unten). Die wasserfreie Citraconsäure ist eine ölige, leicht bewegliche, bei 212° siedende, geruchlose, herb und scharf sauer schmeckende Flüssigkeit. Das Citraconsäurehydrat krystallisirt in vierseitigen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Säulen, welche bei 80° schmelzen und sich dann verflüchtigen unter Zersetzung zu Wasser und wasserfreier Säure. Lässt man nach *Cahours* Brom auf eine concentrirte Auflösung von itacon- oder citraconsaurem Kali einwirken, so bildet sich die **Bromotriconsäure** $= C^8H^6Br^2O^4$ und wirkt Brom nebst überschüssigem Kali auf das citraconsaure Kali, so bildet sich die **Bromitonsäure** $= C^6H^4Br^2O^4$. Wird nach *Gottlieb* citraconsaures Ammoniak auf 180° erhitzt, so entsteht eine eigenthümliche neue Substanz, das sogenannte **Citraconimid** $= C^{10}H^5NO^4$. Erhitzt man eine verdünnte Auflösung von Citraconsäurehydrat mit dem 6. Theil Scheidewasser bis zum Sieden, so bildet sich nach etwa halbstündigem Kochen nach *Gottlieb* eine neue Säure.

3. Die **Mesaconsäure** $= C^{10}H^6O^8$, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit als weisse porcellanartige Substanz ausscheidet, während in der Mutterlauge ausser Oxalsäure noch eine eigenthümliche gelbe Nitroverbindung bleibt. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Mesaconsäure krystallisirt in schwach glänzenden feinen Nadeln, schmeckt herb und sauer, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 208° und lässt sich bei wenig erhöhter Temperatur unverändert sublimiren. Die Mesaconsäure ist der Citraconsäure isomer und nach *Gottlieb* ebenfalls zweibasisch. Nach *Baup* ist sie $= HO, C^5H^2O^3$ und einbasisch. *Baup* nannte diese Säure **Citracartsäure**. Beim Behandeln der Citraconsäure mit concentrirter Salpetersäure bilden sich verschiedene Producte, unter diesen auch zwei feste, krystallisirbare, flüchtige Substanzen: **Eulyt** und **Dyslyt**.

Die wässerige Auflösung der Citronsäure zersetzt sich allmälig unter Schimmelbildung zu Essigsäure und Kohlensäure. Nach *Gersonne* bildet sich bei der Gährung der citronsauren Kalkerde, welche besonders unter Mitwirkung von Hefe rasch eintritt, zuerst Milchsäure, dann unter Wasserstoffgasentwicklung Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Citronsäure in Oxalsäure, Essigsäure, Kohlensäure und in noch einige neue Substanzen umgewandelt.

Chlorgas zersetzt besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes die Citronsäure nach *Plantamour* und bildet neue, eigenthümlich riechende, ölige, flüchtige, chlorhaltige Producte.

Brom mit einer concentrirten Auflösung von citron-

saurem Kali vermischt, bildet nach *Cahours* verschiedene flüchtige bromhaltige Producte, so das **Bromformyl** $= C^2H, Br^3$ und das **Bromoxaform** $= C^6HBr^5O^4$ u. s. w.

Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen die Citronsäure unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und Kohlensäure.

Verbindungen: Die Citronsäure ist eine starke Säure und bildet mit den Metalloxydsalzen hauptsächlich folgende drei Reihen von Salzen, wobei Me = Metalloxyd:

1. Zweidrittel citronsaure Salze $= 3MeO + 2CiO^6$.
2. Neutrale citronsaure Salze $= MeO + CiO^6$.
3. Zweifach citronsaure Salze $= MeO + 2CiO^6$.

Von diesen sind besonders die zweidrittelsauren Salze, welche hauptsächlich nur beim Bleioxyd und Silberoxyd bekannt und in Wasser unauflöslich sind, dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen 1 Aeq. Wasser verlieren und dann $= 3MeO + C^{12}H^5O^{11}$ werden, wodurch hauptsächlich *Liebig* zu der Ansicht, dass die Citronsäure eine dreibasische Säure sei, veranlasst wurde (siehe oben S. 130). Von den citronsauren Salzen sind die Alkalisalze hauptsächlich leicht in Wasser löslich und krystallisirbar; sie bilden wie die weinsauren Alkalien leicht Doppelsalze.

Anhang zur Citronsäure: In einem der geringsten 1851er Traubenweine von Bensheim an der Bergstrasse hat *Winkler* neben Weingeist, Oenanthäther, Weinsäure und Essigsäure etc. noch eine neue, mit der Citronsäure identische Säure entdeckt und **Paracitronsäure** genannt. Diese krystallisirt sehr schwer aus möglichst concentrirter Auflösung in farblosen, durchsichtigen, sehr glänzenden, rhomboidalen Prismen, löst sich in Alkohol leicht, in Aether wenig und giebt mit Chlorcalcium erst beim Erhitzen einen Niederschlag. Mit den Basen bilden sich meist schwer krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze.

9. Milchsäure, Lactylsäure $= C^6H^5O^5 = LaO^5$:

Aequivalent = 81.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Milchsäure findet sich fertig gebildet besonders im thierischen Organismus, im Muskelfleische, Magensafte u. s. w. Sie tritt als eines der häufigsten Gährungsproducte auf und wird deshalb

in vielen gegohrenen Flüssigkeiten, wie in der sauren Milch, dem Safte des Sauerkrautes, der sauren Gurken, im Aepfelweine, im sauren Kleister u. s. w. aufgefunden. Sie kann, wie *Strecker* gezeigt hat, ausser durch Gährung noch auf eine sehr interessante Weise gebildet werden: aus dem von *Strecker* ebenfalls entdeckten Alanin (siehe Einwirkung der Blausäure auf Aldehyd). Wenn man nämlich in eine wässerige Auflösung von Alanin ($C^6H^7NO^4$) einen Strom von Salpetersäure freier, aus Stärkemehl und Salpetersäure dargestellter salpetriger Säure einwirken lässt, so bildet sich in der Flüssigkeit unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Stickstoffgas Milchsäure; denn: $C^6H^7NO^4 + NO^3 = HO, C^6H^5O^5 + 2N + HO$.

Zur Darstellung der Milchsäure kann man entweder die Milch oder den daraus gewonnenen Milchzucker, oder auch gewöhnlichen Rohrzucker in Gährung versetzen. Die beste und genaueste Vorschrift hat *Bensch* mitgetheilt: 6 Pfund Rohrzucker und $^1/_2$ Pfund Weinsäure werden in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst, die Lösung einige Tage hingestellt und hierauf mit 4 Unzen altem stinkenden Käse, der in 8 Pfund abgerahmter, saurer, geronnener Milch vertheilt worden ist, und mit 3 Pfund Schlemmkreide versetzt und das Gemenge einer Temperatur von 30—35° unter öfterem Umrühren ausgesetzt. Nach 8—10 Tagen hat sich das Ganze in einen Brei von milchsaurem Kalk verwandelt; dieser wird mit 20 Pfund siedendem Wasser und einer halben Unze Aetzkalk eine halbe Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit heiss filtrirt, zur Syrupsdicke eingedampft und zum Herauskrystallisiren des milchsauren Kalkes hingestellt. Die hierbei erhaltenen körnigen Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet, in dem doppelten Gewichte siedenden Wassers aufgelöst und zu der Lösung auf je 1 Pfd. milchsauren Kalkes $3^1/_2$ Unze einer vorher mit dem gleichen Gewichte Wasser vermischten Schwefelsäure gesetzt. Die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und mit $1^3/_8$ Pfund kohlensaurem Zinkoxyd auf je ein Pfund angewandter Schwefelsäure höchstens eine Viertelstunde lang gekocht, filtrirt und zum Erkalten hingestellt, wobei sich milchsaures Zinkoxyd krystallinisch ausscheidet. Dieses wird mit kaltem Wasser sorgfältig abgewaschen, dann in der achtfachen Menge siedenden Wassers gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff-

gas zersetzt, wobei Schwefelzink niederfällt, während reine Milchsäure in der Lösung bleibt und durch Verdampfen bei gelinder Wärme im concentrirten Zustande erhalten wird.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Milchsäure, wie sie durch Eindampfen unter der Luftpumpe gewonnen wird, ist stets Milchsäurehydrat $= HO, C^6H^5O^5$ und erscheint in diesem Zustande als eine farblose, geruchlose, sehr stark sauer schmeckende, syrupsdicke, selbst bei —20 bis —24° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, welche aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und sich in jedem Verhältnisse mit Wasser und Alkohol mischen lässt, in Aether dagegen schwierig löslich ist. Sie besitzt ein specifisches Gewicht = 1,215, bringt Eiweiss zum Gerinnen und kann phosphorsauren Kalk in grosser Menge auflösen; eine Eigenschaft, die ihr in physiologischer Beziehung eine unverkennbare Wichtigkeit giebt. Die Milchsäure kann bei Gegenwart eines festen und eckigen Körpers, z. B. eines Platindrahtes, bei 200° ohne Zersetzung destillirt werden. Wird sie nach *Engelhardt* im concentrirtesten Zustande für sich auf 130—140° erhitzt, so destillirt langsam eine saure wässerige, etwas brenzlich riechende Flüssigkeit über, welche verdünnte Milchsäure ist. Geht nichts mehr über, so bleibt beim Erkalten in der Retorte reine **wasserfreie Milchsäure** $= C^6H^5O^5$ zurück. Diese erscheint als feste, gelblich weisse, leicht schmelzbare Masse, welche äusserst bitter schmeckt, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist. Bleibt sie längere Zeit mit Wasser in Berührung, so geht sie allmälig wieder in Milchsäurehydrat über. (Die Reactionen der Milchsäure siehe im analytischen Anhange.)

Ansichten über die Constitution: Die Milchsäure wird neuerdings gewöhnlich als eine zweibasische Säure $= 2HO, C^{12}H^{10}O^{10}$ betrachtet, und einen besondern Beweis hierfür glaubt *Strecker* darin zu sehen, dass dieselbe auch krystallisirbare Doppelsalze bilden kann; so z. B. hat *Strecker* milchsaure Kali-Kalkerde $= KO, CaO + C^{12}H^{10}O^{10}$ dargestellt; doch glaubt man, dass ausser der gewöhnlichen aus Zucker gewonnenen Milchsäure noch eine einbasische Milchsäure in dem Muskelfleische vorkomme (siehe unten Verbindungen), welche man **Paramilchsäure** nennt. Den Untersuchungen *Strecker's* zufolge ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Milchsäure

eine Verbindung von Ameisensäurehydrat mit Acetaldehyd $= HO, (C^4H^3)O + HO, (C^2H)O^3$ ist.

Umsetzungen und Zersetzungen: Bei der trockenen Destillation erleidet die Milchsäure folgende Veränderung: Nachdem man zuerst durch Erhitzen derselben das Hydratwasser ausgetrieben hat, so beginnt der aus wasserfreier Milchsäure bestehende Rückstand erst bei 250° sich zu zersetzen, und wenn hierbei die Temperatur auf 260° gesteigert wird, so entwickelt sich nach *Engelhardt* viel Kohlenoxydgas, wenig Kohlensäure, aber kein Kohlenwasserstoffgas; man erhält zugleich in der Vorlage ein flüssiges Destillat, aus welchem sich nach einiger Zeit Krystalle absetzen und welches ein Gemenge von **Lactid, Citraconsäure, Aldehyd** und unzersetztem Milchsäurehydrat ist; und in der Retorte bleiben 1—2 Procent einer leicht verbrennlichen, stark glänzenden Kohle zurück. Besondere Erwähnung verdient hier das

Lactid $= C^6H^4O^4$. Dieses scheidet sich aus dem flüssigen Destillate der Milchsäure in Krystallen ab, welche gesammelt, mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und nochmals durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig absolutem Alkohol gereinigt werden. Das reine Lactid krystallisirt in weissen, schwach sauer schmeckenden, geruchlosen, in Wasser langsam, in absolutem Alkohol leichter löslichen, rhomboidalen Tafeln, welche beim Trocknen zerfallen. Es schmilzt bei 107°, sublimirt langsam bei 120°, zersetzt sich bei 250° grösstentheils und giebt dieselben Producte wie die wasserfreie Milchsäure. Das Lactid ist Milchsäurehydrat weniger 2 Aeq. Wasser und könnte betrachtet werden als eine Verbindung von wasserfreier Ameisensäure mit Acetyloxyd $= (C^4H^3)O + (C^2H)O^3$ (siehe Constitution der Milchsäure). Besonders interessant ist, dass das Lactid bei längerem Verweilen unter Wasser allmälig 2 Aeq. desselben aufnimmt und sich wieder in Milchsäurehydrat umwandelt. Trockenes Lactid absorbirt 1 Aeq. trockenes Ammoniakgas und bildet damit eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung, das sogenannte **Lactamid** $= H^3N + C^6H^4O^4$, welches sich bei Einwirkung eines anhaltenden Druckes auf seine wässerige Lösung allmälig in milchsaures Ammoniak umwandelt.

Nach *Pelouze* sollen sich bei der trockenen Destillation auch noch **Aceton** und ein eigenthümliches öliges Product, das **Lacton** $= HO + C^{10}H^8O^4$ bilden, welches aber von *Engelhardt* nicht aufgefunden werden konnte.

Wird Milchsäure mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich viel Oxalsäure.

Wird Milchsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich sehr viel reines Kohlenoxydgas und es scheidet sich eine ulminartige braune Substanz aus.

Verbindungen: Die Milchsäure bildet mit den Metalloxyden leicht Salze. Diese sind in Aether unauflöslich, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, dagegen in siedendem Wasser leicht löslich, in kochendem Alkohol lösen sich nur

einige leicht auf. Sie verlieren mit wenig Ausnahmen bei 100° ihr Krystallwasser und lassen sich auf 150—170° ohne Zersetzung erhitzen. Bemerkenswerth ist, dass die aus dem Muskelfleische dargestellte Milchsäure mit den Basen Salze bildet, die einen andern Gehalt an Krystallwasser besitzen als die Salze der aus Zucker dargestellten Milchsäure. So enthält z. B. das Kalksalz der aus Fleisch dargestellten Milchsäure 4 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser schwerer löslich, als das Kalksalz der aus Zucker erhaltenen Milchsäure, welches stets 5 Aeq. Krystallwasser enthält. Das Zinksalz der Fleischmilchsäure krystallisirt nur mit 2 Aeq. Wasser, zersetzt sich schon bei 150°. ist leicht in Wasser löslich; das Zinksalz der Zuckermilchsäure dagegen enthält stets 3 Aeq. Wasser, zeigt bei 210° noch keine Zersetzung und ist schwer löslich.

Die *milchsauren Alkalien* sind nicht krystallisirbare syrupdicke Massen. Die *milchsaure Kalkerde* $= CaO, LaO^5 + 5$ aq. krystallisirt in concentrisch-strahlig gruppirten, harten Krystallkörnern und kann mit Chlorcalcium eine luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, schöne, krystallisirende Verbindung $= CaCl + CaO, LaO^5 + 6$ aq. bilden; auch eine zweifach milchsaure Kalkerde $= CaO, HO, 2LaO^5 + 2$ aq. ist bekannt. Das *milchsaure Eisenoxydul* $= FeO, LaO^5 + 3$ aq. krystallisirt in hellgelben oder weissen Krystallnadeln, wenn man eine siedende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch milchsauren Baryt unter Zusatz von Alkohol zersetzt und die Flüssigkeit siedend heiss von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Eisenoxydulsalz, was auch im unreinen Zustande erhalten wird, wenn man zu saurer Milch Milchzucker und Eisenfeile bringt und das Gemenge bei 30° längere Zeit stehen lässt. Die sich durch eintretende Gährung bildende Milchsäure löst dann das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf und bildet milchsaures Eisenoxydul, was medicinisch angewandt wird. Das *milchsaure Zinkoxyd* $= ZnO, LaO^5 + 3$ aq. ist besonders durch seine Beständigkeit und leichte Krystallisirbarkeit ausgezeichnet; seine Krystalle sind schief abgestumpfte vierseitige Säulen.

10. Chelidonsäure = C^7HO^5 = ChO^5.

Aequivalent = 83.

Vorkommen und Darstellung: Diese Säure ist bis jetzt nur in dem Schöllkraute, *Chelidonium majus*, aufgefunden worden und findet sich in allen Theilen dieser Pflanze gebunden an Kalkerde, besonders in dem frischen völlig aufgeblühten Schöllkraute nebst wenig Aepfelsäure (das knospende soll dagegen reicher an Aepfelsäure sein). Zu ihrer Darstellung wird das aufgeblühte Kraut ausgepresst, der Saft aufgekocht, colirt, zu je einem Pfunde desselben nach *Hutstein* 1 Drachme Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. gesetzt (um bei der folgenden Fällung das äpfelsaure Bleioxyd in Lösung zu erhalten) und die saure Flüssigkeit so lange mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist chelidonsaures Bleioxyd; er wird gesammelt, ausgewaschen, in Wasser zertheilt und mit einer Lösung von fünffach Schwefelcalcium zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und in der Siedhitze concentrirt, wobei reiner chelidonsaurer Kalk erhalten wird. Dieser wird durch kohlensaures Ammoniak in chelidonsaures Ammoniak umgewandelt, aus welchem dann durch Salzsäure die reine Säure abgeschieden werden kann.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Umsetzungen und Zersetzungen, Verbindungen: Die Chelidonsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen glänzenden Krystallnadeln als Hydrat mit 1 Aeq. Krystallwasser = $HO,ChO^5 + aq$. Sie ist geruchlos, schmeckt sehr stark sauer, verliert bei 100° das Krystallwasser, ist in kaltem Wasser und in Alhohol sehr schwer, in siedendem Wasser leichter löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt sie sich vollständig, durch Salpetersäure wird sie langsam zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in der Kälte ohne Zersetzung farblos aufgelöst; wird diese Lösung aber zum Sieden erhitzt, so färbt sie sich schön purpurroth und später unter Entwicklung von schwefliger Säure schmutzig roth. Wird sie mit überschüssiger concentrirter Kalilösung gekocht, so bildet sich oxalsaures Kali; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge soll aber eine neue dreibasische Säure, die **Chelidinsäure**, entstehen. Die Chelidonsäure ist eine starke Säure und entzieht selbst dem schwefelsauren Kalke die Kalk-

erde; sie bildet mit den Basen neutrale und saure Salze und wird von vielen Chemikern für eine zweibasische Säure $= 2\,HO, C^{14}H^{3}O^{11}$ gehalten.

11. Meconsäure $= C^{7}HO^{6}MecO^{6}$.

Aequivalent = 91.

Vorkommen und Darstellung: Die Meconsäure ist bis jetzt nur im Opium aufgefunden worden. Sie findet sich in diesem hauptsächlich gebunden an Morphium (siehe dieses). — Zu ihrer Darstellung (man gewinnt sie stets als Nebenproduct bei der Darstellung des Morphins aus dem Opium) versetzt man einen wässerigen Auszug von Opium mit Chlorcalcium, wodurch meconsaurer Kalk gefällt wird; dieser wird gesammelt, erst mit etwas warmem Wasser, später mit kochendem Alkohol gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure von höchstens 90° behandelt, wobei sich zweifach meconsaurer Kalk bildet, der durch nochmaliges Behandeln mit verdünnter Salzsäure von 90° zu reiner Meconsäure zersetzt wird, die sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Die reine Meconsäure ist nur im Hydratzustande bekannt und sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen weissen glänzenden Schüppchen mit 2 Aeq. Krystallwasser $= HO, MecO^{6} + 2aq.$ Beim Erhitzen auf 100° verliert sie ihr Krystallwasser. Sie ist geruchlos, nicht giftig, schmeckt schwach sauer, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. (Ihre Reactionen siehe im analytischen Anhange.) Einige Chemiker betrachten die Meconsäure als zweibasische Säure $= 2HO + C^{14}H^{2}O^{12}$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird die Meconsäure auf 200° erwärmt, so zersetzt sie sich zu **Komensäure** $= HO, C^{6}HO^{4}$ oder $= 2HO, C^{12}H^{2}O^{8}$ und zu Kohlensäure; dieselbe Zersetzung tritt auch ein, wenn die wässerige Auflösung der Meconsäure einige Zeit zum Sieden erhitzt wird oder wenn man Meconsäure oder meconsaure Kalkerde mit Salzsäure kocht. Die Komensäure krystallisirt in weissen, sehr harten, warzenförmigen Krystallen, die in Wasser schwer löslich sind. Nach *Liebig* ist sie eine zweibasische Säure. Nach *How* wird sie durch Salpetersäure, selbst durch sehr verdünnte, leicht in Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure verwandelt. Durch Chlor wird sie in die in langen farblosen Nadeln krystallisirende **Chlorkomensäure** $= 2HO, C^{12}HClO^{8} + 3aq.$, durch Brom in die ebenfalls krystalli-

sirbare **Bromkomensäure** = $2HO, C^{12}HBrO^8 + 3aq.$ verwandelt. Wird komensaures Ammoniak erhitzt, so bildet sich **Komenaminsäure** = $HO, C^{12}H^4NO^7 + 4aq.$, eine in farblosen Tafeln krystallisirende Substanz.

Wird die Meconsäure gelinde auf 250° erhitzt, so verliert sie Kohlensäure und Wasser und man erhält ein krystallinisches Sublimat, das Hydrat der sogenannten **Brenzmeconsäure** oder **Pyromeconsäure** = $HO, C^{10}H^3O^5$, einer farblosen, bitter schmeckenden, leicht bei 100° sublimirbaren krystallinischen Säure. Wird aber die Meconsäure bei höherer Temperatur der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich ausserdem noch eine andere Säure, die sogenannte **Parakomensäure** = $C^6H^2O^5$, welche mit dem Komensäurehydrat gleiche Zusammensetzung besitzt. Wird die Pyromeconsäure mit Bromwasser in Berührung gebracht, so bildet sich eine in faserigen Tafeln krystallisirende **Brompyromeconsäure** = $HO, C^{10}H^2BrO^5$, deren Lösung Eisenoxydsalze eigenthümlich tief purpurroth färbt.

Die Meconsäure wird durch Salpetersäure sehr rasch zu Oxalsäure, Kohlensäure und Blausäure zerlegt. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird sie zu Komensäure und Kohlensäure zersetzt und auch beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird sie zerstört.

Verbindungen: Sie ist eine schwache Säure und bildet mit den Basen meistens krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze. — Mit Eisenoxyd bildet sie ein schön rothes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz.

12. Angelicasäure = $C^{10}H^7O^3 = AngO^3$.

Aequivalent = 91.

Vorkommen und Darstellung: Die Angelicasäure wird in der Natur zuweilen angetroffen. Sie findet sich hauptsächlich in den Wurzeln von *Angelica officinalis, Angelica archangelica* und in der Moschuswurzel oder *Radix Sumbul*, wird daher auch zuweilen Sumbulsäure genannt. Auch in dem festen Theile des ätherischen Oeles der Kamillen, so wie in dem mit diesem Oele überdestillirten Wasser ist diese Säure enthalten. Am besten benutzt man zu ihrer Darstellung die Wurzeln der verschiedenen Angelicaarten, indem man dieselben trocknet, mit Wasser und der 3—4fachen Gewichtsmenge Kali oder Kalkhydrat auskocht, die Lösung colirt, etwas concentrirt, mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und destillirt. Aus dem Destillate krystallisirt dann nach einiger Zeit die reine Säure.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Umsetzungen und Zersetzungen, Verbindungen: Die Angelicasäure krystallisirt als Hydrat $= HO,C^{10}H^{7}O^{3}$ in farblosen, glänzenden, nadelförmigen, sauer schmeckenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Krystallen. Bei 45° schmilzt sie zu einer öligen Flüssigkeit, bei 190° lässt sie sich sublimiren; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, so wie auch in ätherischen und fetten Oelen. Ihre übrigen Verhältnisse sind noch wenig bekannt; zu den Basen scheint sie keine sehr grosse Verwandtschaft zu besitzen und sie bildet mit denselben in Wasser meistens lösliche Salze; mit Eisenoxydsalzen soll sie einen fleischrothen Niederschlag geben. Die wasserfreie Angelicasäure ist nach *Chiozza* eine neutrale ölige Flüssigkeit, deren Geruch keine Aehnlichkeit mit dem des Angelicasäurehydrats hat. Sie nimmt nur langsam Wasser auf, wenn man sie mit Wasser in Berührung bringt.

13. Chinasäure $= C^{14}H^{10}O^{10} = ChiO^{10}$.

Aequivalent = 174.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Chinasäure ist bis jetzt nur in den verschiedenen Chinarinden gebunden an Kalk, Chinin oder Cinchonin gefunden worden. Sie wird aus dem sauren Auszuge der Rinden auf die Weise gewonnen, dass man aus demselben durch Digestion mit Kalk oder Magnesia erst das Chinin und Cinchonin, nebst der Chinagerbsäure, ausfällt, die abfiltrirte Lösung, welche chinasauren Kalk enthält, zur Krystallisation eindampft, die erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser wäscht, durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Kochen ihrer Lösung mit Thierkohle reinigt und durch Schwefelsäure zersetzt.

Die Chinasäure krystallisirt in farblosen, kleinen, rhomboïdischen Prismen als Hydrat mit 1 Aeq. Krystallwasser $= HO,ChiO^{10} + aq.$ Sie schmeckt stark und rein sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unauflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Chinasäure schmilzt bei 150—155° und verliert dann ihr Krystallwasser. In höherer Temperatur zersetzt sie sich, da sie nicht flüchtig ist, und zwar ent-

stehen bei ihrer trockenen Destillation eine grosse Menge verschiedener Körper: Wasser, brennende Gase, ein theerartiges Product, Benzoësäure, Spirol, spiroylige Säure, Benzin und besonders

Hydrochinon = $C^{12}H^6O^4$; bildet sich also besonders bei der trockenen Destillation der Chinasäure, doch entsteht es auch, wenn man zu einer concentrirten Chinonlösung Jodwasserstoff leitet. Es krystallisirt in farblosen, geruchlosen, süsslich schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen, sechsseitigen Prismen. Setzt man zu seiner Auflösung eine Lösung von Chinon oder eine Lösung von Eisensesquichlorid, chromsaurem Kali und andern oxydirenden Körpern, so scheidet sich das sogenannte **grüne Hydrochinon** = $C^{12}H^5O^4$ in ausgezeichnet schönen, bei auffallendem Lichte glänzend grünen (wie die Flügeldecken mancher Käfer), bei durchfallendem Lichte rothen, stechend schmeckenden, leicht schmelzbaren, langen Krystallen aus. Dieses löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Mit Schwefelwasserstoff kann sich das farblose Hydrochinon nach *Wöhler* in zwei Verhältnissen vereinigen, zu **rhomboëdrischem Schwefelwasserstoff-Hydrochinon** = $3(C^{12}H^6O^4)+2HS$, welches beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine kalte Auflösung von Hydrochinon farblose, geruchlose Rhomboëder bildet, die leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen, und zu **prismatischem Schwefelwasserstoff-Hydrochinon** = $2(C^{12}H^6O^4)+HS$, welches in farblosen, sehr langen Prismen erhalten wird, wenn man Schwefelwasserstoff zu einer auf 40° erwärmten Hydrochinonlösung leitet.

Wird Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt und zwar 1 Theil Chinasäure mit 4 Theilen Braunstein, 1 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, so erhält man ein schön gelbes krystallinisches Sublimat einer eigenthümlichen Verbindung, dem **Chinon** = $C^{12}H^4O^4$. Das Chinon krystallisirt in goldgelben, langen, biegsamen Nadeln; es ist durch seinen eigenthümlichen, die Augen zu Thränen reizenden, dem Jod etwas ähnlichen Geruch ausgezeichnet, lässt sich schon bei niedriger Temperatur sublimiren, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser mit rother Farbe. Mit der Haut in Berührung gebracht erzeugt es braune Flecke. — Leitet man über trockenes Chinon einen Strom von Ammoniakgas, so erhält man eine smaragdgrüne krystallinische Masse, das sogenannte **Chinonamid** = $H^2N+C^{12}H^4O^3$. Digerirt man das Chinon mit Kalilauge, so bildet sich unter lebhafter Sauerstoffabsorption eine tief schwarze Flüssigkeit, aus welcher Säure einen voluminösen schwarzen Körper, die sogenannte **Chinonsäure** oder **Melansäure** = $C^{12}H^4O^6$ ausscheidet. Löst man Chinon in concentrirter Salzsäure auf, so erhält man nach dem Verdunsten in gelinder Wärme farblose, eigenthümlich riechende, süsslich brennend schmeckende, leicht schmelzbare und sublimirbare, strahlig krystallinische Krystalle von **Chlorwasserstoff-Chinon** = $C^{12}H^4O^4+2HCl$, welche sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe lösen. Wird Schwefelwasserstoffgas so in eine Auflösung von Chinon geleitet, dass letzteres im Ueberschusse bleibt, so bildet sich grünes Hydrochinon und eine dunkelbraune, amorphe, geruch- und

geschmacklose, leicht schmelzbare, in Weingeist leicht auflösliche Substanz, das sogenannte **braune Sulfohydrochinon** $= C^{12}H^5S^2O^4$ scheidet sich aus. Wird die alkoholische Losung dieses Körpers mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine gelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz, das **gelbe Sulfohydrochinon** $= C^{12}H^6SO^4$. Auch durch Chlor wird das Chinon in verschiedener Weise zersetzt.

Wird die Chinasäure mit einem Chlorentwicklungsgemisch der Destillation unterworfen, so erhält man ausser Ameisensäure und einem eigenthümlichen öligen Körper zugleich ein gelbes krystallinisches Sublimat, welches nach *Städeler* aus folgenden vier Körpern besteht:

1) **Chlorchinon** $= C^{12}H^3ClO^4$, krystallisirt in zarten gelben Nadeln, schmilzt bei 100°, färbt organische Substanzen purpurfarben, riecht aromatisch, schmeckt scharf und brennend, ist leicht in Aether und starkem Alkohol, in siedendem Wasser unter Zersetzung löslich. Wird Chinon in Salzsäure aufgelöst, so bildet sich weisses Chlorhydrochinon $= C^{12}H^5ClO^4$, welches beim Vermischen mit Eisenchlorid in braunes Chlorhydrochinon $= C^{12}H^4ClO^4$ übergeht.

2) **Dichlorchinon** $= C^{12}H^2Cl^2O^4$, krystallisirt entweder in rein citrongelben Nadeln oder in dunkleren, glänzenden, geschobenen Prismen, schmilzt bei 150° und verflüchtigt sich; in Wasser und kaltem Alkohol ist es unlöslich, leicht löst es sich in Aether und Säuren. Durch concentrirte wässerige schweflige Säure wird es in farbloses krystallinisches Dichlorhydrochinon $= C^{12}H^4Cl^2O^4$ und dieses durch Eisensesquichlorid in violett bis schwarzgrün gefärbtes krystallinisches Dichlorhydrochinon $= C^{12}H^3Cl^2O^4 + 2aq.$ verwandelt.

3) **Trichlorchinon** $= C^{12}HCl^3O^4$, krystallisirt in grossen gelben Blättern, sublimirt bei 130° und schmilzt erst bei 160°; in Wasser ist es unlöslich, leicht löst es sich in siedendem Alkohol, Aether und Säuren. Durch schweflige Säure wird es in farbloses Trichlorhydrochinon $= C^{12}H^3Cl^3O^4$ verwandelt.

4) **Chloranil** $= C^{12}Cl^4O^4$ (Tetrachlorchinon). Dieser Körper ist auch ein Product vieler anderer Zersetzungen; besonders bildet er sich, wenn man Salzsäure und chlorsaures Kali auf Salicin (siehe unten) einwirken lässt, oder wenn man Chlorisatin (siehe Indigblau) durch Chlor vollständig zersetzt u. s. w. Das Chloranil krystallisirt in perlmutterglänzenden, kleinen, schwefelgelben Blättchen, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, dagegen leicht löslich in siedendem Alkohol; es sublimirt ohne zu schmelzen. Durch schweflige Säure wird es in farbloses, krystallinisches Chlorhydroanil $= C^{12}H^2Cl^4O^4$ verwandelt. Beim Lösen in warmer verdünnter Kalilauge bildet es eine purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher sich purpurrothe glänzende Prismen von dem Kalisalze der sogenannten **Chloranilsäure** $= HO, C^6ClO^3$, einem mennigrothen krystallinischen Körper, ausscheiden. Beim Erwärmen von Chloranil mit Weingeist und Ammoniak bleibt das sogenannte **Chloranilamid** $= H^2N, C^6ClO^2$ zurück, ein carmoisinrothes krystallinisches Pulver. Beim Auflösen von Chloranil in Ammoniak und Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure wird die **Chloranilamidsäure** (Chloranilam) $= HO + (H^2N, C^6ClO^2) + C^6ClO^3$ ausgeschieden. Sie

krystallisirt leicht, ist in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Verbindungen: Die Chinasäure ist eine ziemlich starke Säure und bildet mit den Basen meistens in Wasser auflösliche krystallisirbare Salze.

14. Caïncasäure = $C^{16}H^{13}O^{7}$ = $CaïO^{7}$.

Aequivalent = 165.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Caïncasäure findet sich neben Kaffeegerbsäure in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa*, in der sogenannten Caïncawurzel, und wird aus dieser folgendermassen dargestellt: Die Wurzelrinde der Caïncawurzel wird mit Weingeist ausgekocht und aus dem filtrirten Auszuge zuerst durch eine weingeistige Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd das kaffeegerbsaure Bleioxyd als gelber Niederschlag gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der erhaltene Niederschlag von caïncasaurem Bleioxyd gut ausgewaschen, in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und die erhaltene Caïncasäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die Caïncasäure krystallisirt in kleinen, weissen, seidenglänzenden, verfilzten, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen, welche bei 100° = $C^{16}H^{13}O^{7}$ sind. Sie ist geruchlos, verbreitet aber beim Erhitzen einen eigenthümlichen benzoëartigen Geruch.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird die Caïncasäure mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt, so wird die Masse unter Aufschäumen gelb, und durch Säuren wird hieraus ein gallertartiger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper, die sogenannte **Chiococcasäure** = $C^{12}H^{9}O^{3}$ abgeschieden. Nach *Hlasiwetz* ist mit der Chiococcasäure die **Chinovasäure** (siehe unten Chinagerbsäure) vollkommen identisch. Letztere ist zuerst von *Winkler* aufgefunden worden. In der neuesten Zeit haben sie *Schwarz* aus der *China regia* und *Hlasiwetz* aus der *China nova* ausgeschieden. Sie bildet eine schneeweisse, unkrystallinische, gummiartige Masse und giebt bei der trockenen Destillation, wie auch die Chiococcasäure, zuerst Aldehyd und eine harzartig erstarrende Substanz = $C^{34}H^{30}O$. Bei der Destillation mit Kalk bildet sich auch Metaceton. In Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe.

Verbindungen: Sind wenige bekannt.

15. Veratrumsäure $= C^{18}H^9O^7 = VeO^7$.

Die Veratrumsäure ist nur im Hydratzustande $= HO, VeO^7$ bekannt und findet sich in dem Samen von *Veratrum Sabadilla*, aus welchem sie auf folgende Weise dargestellt wird: Man bereitet sich einen Auszug der Samen in durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol. Diesen versetzt man mit Kalkmilch und destillirt von dem Gemenge den Alkohol ab, wodurch Veratrin und Sabadillin ausgeschieden werden, während veratrinsaurer Kalk gelöst bleibt. Die Lösung wird filtrirt und durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der von dem schwefelsauren Kalk getrennten sauren Flüssigkeit krystallisirt beim Eindampfen unreine Veratrinsäure und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie erscheint in farblosen, säulenförmigen, bei sorgfältigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtigen, in siedendem Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Krystallen. Sie bildet mit den Basen Salze, von denen nur die mit den Alkalien in Wasser auflöslich sind.

16. Santonsäure, Santonin $= C^{30}H^{18}O^6 = SatO^6$.

Aequivalent = 246.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Santonsäure findet sich im unverbundenen Zustande in dem als wurmabtreibendes Mittel so bekannten Wurmsamen, *Semen cinae*, der aus den obersten noch nicht aufgeblühten Blüthenspitzen mehrerer Artemisiaarten (*Artemisia judaica* und *Artemisia santonica*) besteht. Zur Darstellung der Santonsäure werden 5 Theile Wurmsamen mit 6 Thln. Kalk und viel Wasser mehrmals ausgekocht und die erhaltene filtrirte Auflösung von Santonin-Kalk mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei nach mehrtägigem Stehen unreines Santonin herauskrystallisirt. Dieses wird mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt.

Das reine Santonin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in perlmutterglänzenden Prismen des rhombischen Systems, aus der ätherischen Lösung in rhombischen Tafeln. Es ist farblos, geruch- und geschmacklos, nur bei längerem Verweilen im Munde schmeckt es etwas bitter. Das Santonin

ist in Wasser kaum, in Alkohol, besonders in siedendem, sehr leicht, in Aether und ätherischen Oelen schwieriger auflöslich. Bei 168—170° schmilzt es und erstarrt zu einer amorphen gummiartigen Masse, welche beim Erhitzen auf 40—50°, oder wenn sie mit Alkohol oder Aetherdämpfen in Berührung kommt, sogleich krystallinisch wird. Innerlich genossen ist das Santonin nur von geringer Wirkung.

Umsetzungen und Zersetzungen: Im Dunkeln hält sich das Santonin ohne Zersetzung Jahre lang unverändert. Unter dem Einflusse des Lichtes dagegen zerspringen die Krystalle und färben sich gelb, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern.

In höherer Temperatur allmälig erhitzt, fängt das Santonin bei etwa 200° an, sich in weissen, zum Husten reizenden, leicht entzündlichen und mit russender Flamme brennenden Dämpfen ohne Zersetzung zu verflüchtigen und lässt sich sublimiren. Wird aber das Santonin rasch erhitzt, so bräunt es sich und liefert ein gelbes erstarrendes Sublimat, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich in Alkalien zu einer prachtvoll intensiv carminrothen Flüssigkeit auflöst, welche auch erhalten wird, wenn man reines Santonin mit Kali oder Natronlösung oder den kohlensauren Salzen dieser Alkalien unter Zusatz von etwas Alkohol zum Sieden erhitzt.

Santonin in Salzsäure und etwas Alkohol gelöst und mit chlorsaurem Kali versetzt, giebt unter Bildung von Salzsäure eine in glänzenden, zarten, am Lichte braun werdenden, in Kali mit orangerother Farbe löslichen Krystallen erscheinende Verbindung, das **Dichlorsanton** $= C^{30}H^{16}Cl^{2}O^{6}$. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen das Santonin bei längerem Kochen damit zu harzartigen Substanzen. Concentrirte Salpetersäure zerstört das Santonin und bildet nach *Heldt* neben Blausäure zugleich als Endproduct eine Säure, welche die Reactionen der Bernsteinsäure zeigt. Santonin mit Bleisuperoxyd (PbO^2) bis zum Schmelzen des erstern erhitzt, entwickelt unter Feuererscheinung und plötzlicher heftiger Reaction gelbe stechend riechende Dämpfe.

Verbindungen: Das Santonin ist eine schwache Säure und bildet mit den Basen Salze, welche schon beim Kochen ihrer Auflösungen unter Abscheidung von Santonin zersetzt werden; dagegen bleiben sie im Sonnenlichte und auch bei Einwirkung von Kohlensäure unverändert. Wird das Santonin mit Kali oder Natron zusammengeschmolzen, so entstehen sehr schöne carminrothe Verbindungen, die aber nach Zusatz von Wasser weiss und krystallinisch werden. Ueberhaupt krystallisiren die Verbindungen des Santonins mit den Alkalien sehr schön; so wird z. B. das santoninsaure Natron $= NaO, SatO^6 + 8$ aq. in grossen, wasserhellen, rhombischen Krystallen oder in fein verfilzten Nadeln erhalten, welche bei

100° nur 7 Aeq. ihres Krystallwassers verlieren, während das achte Aequivalent erst in höherer Temperatur entweicht, wobei sich dann eine prachtvoll carminrothe wasserfreie Verbindung $= NaO, SatO^6$ bildet, die mit Begierde wieder Wasser aufnimmt und dabei weiss wird. Der santoninsaure Kalk ist $= CaO, SatO^6 + aq.$ und krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

An diese Reihe von Säuren schliessen sich wahrscheinlich noch viele andere an, die aber zur Zeit noch nicht genauer untersucht worden sind und von denen wir nur noch einige erwähnungswerthe hier anschliessen wollen.

Die **Bebeerusäure** findet sich in der Bebeerurinde (von *Nectandra Rodiei*). Sie ist weiss, krystallinisch, zerfliesst an der Luft und lässt sich etwas über 200° in büschelförmig vereinigten Nadeln sublimiren.

Die **Euphorbiasäure** findet sich in den grünen Theilen von *Euphorbia cyparissias* und krystallisirt in geruchlosen, farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslichen, sauer schmeckenden und reagirenden, zu Warzen gruppirten Nadeln.

Die **Digitalsäure** findet sich in *Digitalis purpurea*. Sie krystallisirt in eigenthümlich riechenden, rein sauer schmeckenden und sauer reagirenden Nadeln. An der Luft, dem Lichte und durch die Wärme wird sie zerstört. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich.

Hemidesminsäure oder **Smilaspersäure** wird bei der Destillation der sogenannten orientalischen Sassaparille (von *Hemidesmus indicus*) mit Wasser erhalten, krystallisirt in stechend riechenden, unangenehm scharf schmeckenden, bei 41° schmelzenden, bei 100° sublimirenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen vierseitigen Prismen.

Coccogninsäure ist in den Beeren von *Daphne Gnidium* enthalten und krystallisirt in platten vierseitigen, sauer schmeckenden Prismen.

Polygalasäure findet sich in der Wurzel von *Polygala amara* und erscheint als weisses amorphes geruchloses Pulver, dessen Staub heftiges Niessen erregt.

Kramersäure findet sich in der Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*), krystallisirt schwer in luftbeständigen,

nicht flüchtigen Nadeln und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie den schwefelsauren Baryt zu zersetzen im Stande ist und aus demselben die Baryterde aufnimmt.

Columbosäure findet sich in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus* D. C.), ist gelb, amorph und $= HO,C^{42}H^{21}O^{11} + 3$ aq. (Das Columin siehe unten bei den Bitterstoffen.)

Achilleasäure findet sich in *Achillea Millefolium*.

Boletsäure und **Schwammsäure** oder **Pilzsäure** finden sich in den verschiedenen Pilzen neben Fumarsäure und im Fliegenschwamme auch neben Lichensterinsäure. Nach *Bolley* sind Boletsäure und Schwammsäure identisch, nach *Braconnot* sind sie verschieden von einander.

Phycinsäure ist nach *Lamy* in *Protococcus vulgaris* neben einer eigenthümlichen Zuckerart (Phycit) enthalten. Sie ist nicht flüchtig, krystallisirt in blendend weissen, feinen, fettigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen. Sie soll Stickstoff enthalten.

2. Reihe der Ameisensäure.

Die dieser Reihe angehörenden Säuren werden mit wenigen Ausnahmen in der Natur schon gebildet getroffen und zwar sowohl im Pflanzenreiche als auch im Thierreiche. Sie können aber auch auf sehr verschiedene Weise, besonders durch Oxydation complicirt zusammengesetzter Stoffe, wie z. B. der Proteinsubstanzen, vieler Kohlenwasserstoffe und anderer Verbindungen, seltener durch Gährung künstlich hervorgebracht werden. Die meisten Glieder dieser Reihe finden sich in der Natur stets an ein und dieselbe Basis, an das sogenannte Glycyloxyd gebunden; sie bilden mit diesem eigenthümliche salzartige Verbindungen, die unter dem Namen Fette und fette Oele allgemein bekannt sind. In diesen natürlichen Verbindungen ist jedoch nie eine Säure allein an das Glycyloxyd gebunden, sondern stets mehrere derselben gemeinschaftlich, wodurch ihre Darstellung im reinen Zustande oft sehr erschwert wird.

Die Säuren dieser Gruppe stimmen in ihrer Zusammensetzung auffallend überein. Sie bilden die zusammenhängen-

den fortlaufenden Glieder einer grossen Kette von Verbindungen, deren allgemeine Formel $= C^n H^n O^n = HO, C^n H^{n-1} O^3$ ist. Je das folgende Glied dieser Kette enthält 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff mehr, als das vorhergehende und verändert seine Eigenschaften in der Weise, dass es um so consistenter und schwerer flüchtig wird, je höher es in der Reihe steht. Die ersten Glieder sind daher leicht flüssig und lassen sich ohne Zersetzung destilliren, in Wasser sind sie leicht oder schwierig löslich; die mittleren Glieder sind halbflüssig oder schmierig, in Wasser unlöslich, zersetzen sich bei der Destillation theilweise und bilden den Uebergang zu den höchsten Gliedern, welche fest, krystallinisch, in höherer Temperatur schmelzbar, aber nicht mehr oder nur unter gewissen Bedingungen flüchtig sind, indem ihr Siedepunkt über dem Punkte ihrer Zersetzung liegt.

Aehnliche übereinstimmende Verhältnisse zeigen diese Säuren auch in ihren chemischen Charakteren. Die ersten Glieder sind die kräftigsten Säuren. Durch das Hinzutreten von C^2H^2 verschwindet aber der saure Charakter allmälig so, dass die letzten Glieder kaum noch die Eigenschaften von Säuren zeigen und selbst mit den Alkalien so leicht zersetzbare Salze (die Seifen) bilden, dass schon das Wasser zur theilweisen Zersetzung derselben hinreicht.

Leitet man die Dämpfe der flüchtigen dieser Säuren durch glühende Röhren oder unterwirft man die nicht flüchtigen der trockenen Destillation, so bilden sich hierbei als Zersetzungsproducte hauptsächlich sehr viele verschiedene, theils gasförmige, theils flüssige, theils feste Kohlenwasserstoffe, welche sämmtlich aus gleich viel Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und daher zu ihrer allgemeinen Formel $C^n H^n$ haben.

Bis jetzt kennt man die folgenden Säuren:

1.	Ameisensäure . . .	$= C^2 H^2 O^4$	$= HO,(C^2 H)O^3$
2.	Essigsäure	$= C^4 H^4 O^4$	$= HO,(C^4 H^3)O^3$
3.	Propionsäure	$= C^6 H^6 O^4$	$= HO,(C^6 H^5)O^3$
4.	Buttersäure	$= C^8 H^8 O^4$	$= HO,(C^8 H^7)O^3$
5.	Baldriansäure . . .	$= C^{10} H^{10} O^4$	$= HO,(C^{10} H^9)O^3$
6.	Capronsäure	$= C^{12} H^{12} O^4$	$= HO,(C^{12} H^{11})O^3$
7.	Oenanthylsäure . .	$= C^{14} H^{14} O^4$	$= HO,(C^{14} H^{13})O^3$
8.	Caprylsäure	$= C^{16} H^{16} O^4$	$= HO,(C^{16} H^{15})O^3$
9.	Pelargonsäure . . .	$= C^{18} H^{18} O^4$	$= HO,(C^{18} H^{17})O^3$

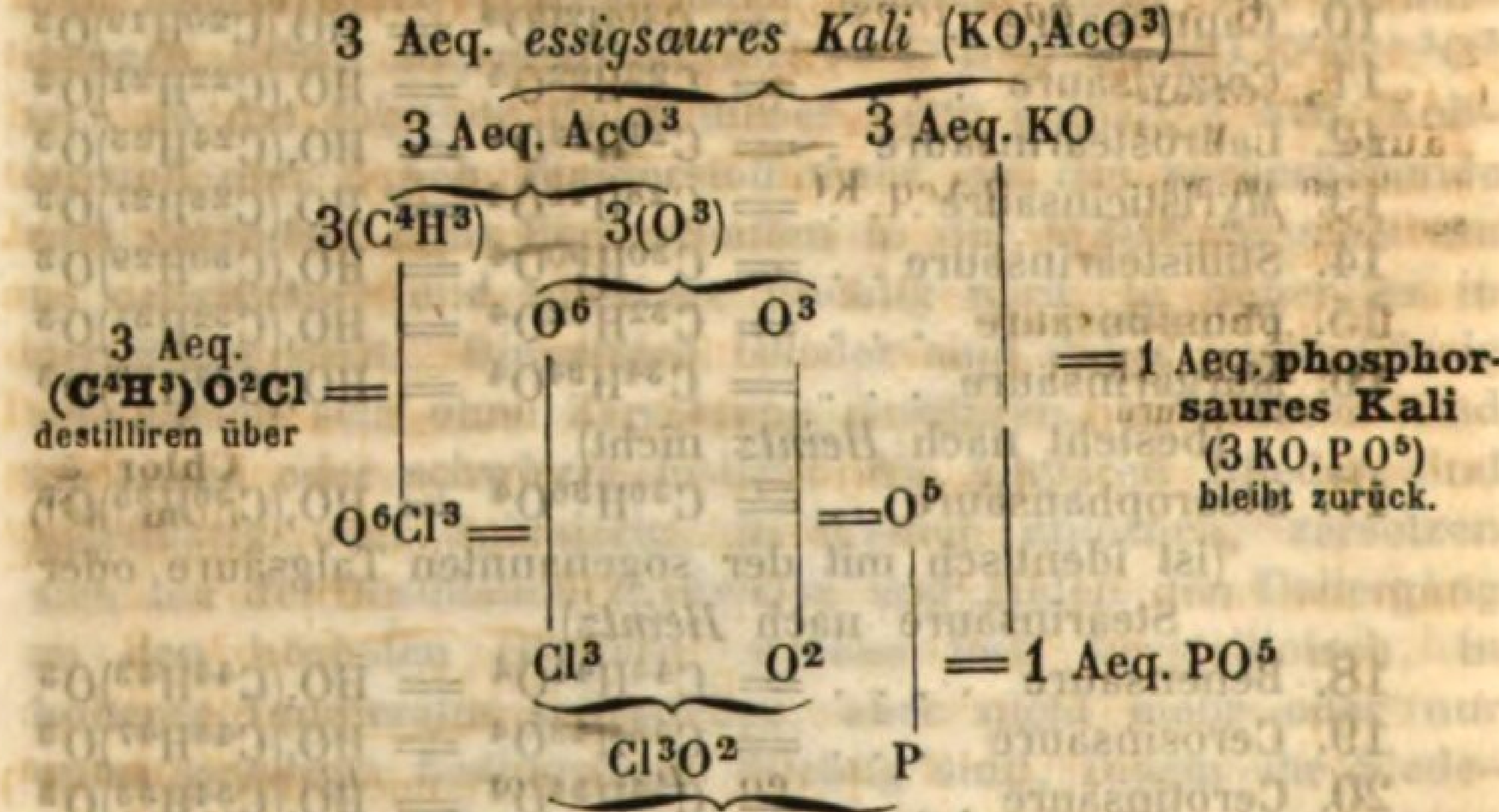
10. Caprinsäure = $C^{20}H^{20}O^4$ = $HO,(C^{20}H^{19})O^3$
11. Coccylsäure = $C^{22}H^{22}O^4$ = $HO,(C^{22}H^{21})O^3$
12. Laurostearinsäure . = $C^{24}H^{24}O^4$ = $HO,(C^{24}H^{23})O^3$
13. Myristicinsäure . . . = $C^{28}H^{28}O^4$ = $HO,(C^{28}H^{27})O^3$
14. Stillistearinsäure . . = $C^{30}H^{30}O^4$ = $HO,(C^{30}H^{29})O^3$
15. Palmitinsäure . . . = $C^{32}H^{32}O^4$ = $HO,(C^{32}H^{31})O^3$
16. Margarinsäure . . . = $C^{34}H^{34}O^4$ = $HO,(C^{34}H^{33})O^3$
(besteht nach *Heintz* nicht)
17. Stearophansäure . . = $C^{36}H^{36}O^4$ = $HO,(C^{36}H^{35})O^3$
(ist identisch mit der sogenannten Talgsäure oder Stearinsäure nach *Heintz*)
18. Behensäure = $C^{44}H^{44}O^4$ = $HO,(C^{44}H^{43})O^3$
19. Cerosinsäure . . . = $C^{48}H^{48}O^4$ = $HO,(C^{48}H^{47})O^3$
20. Cerotinsäure = $C^{54}H^{54}O^4$ = $HO,(C^{54}H^{53})O^3$
21. Melissinsäure = $C^{60}H^{60}O^4$ = $HO,(C^{60}H^{59})O^3$

und hieran schliessen sich die in ihren Eigenschaften nahe verwandten, in ihrer chemischen Zusammensetzung dagegen etwas abweichenden sogenannten Oelsäuren:

22. Butteroelsäure . . . = $C^{34}H^{31}O^5$ = $HO,(C^{34}H^{30})O^4$
23. Oleinsäure = $C^{36}H^{34}O^4$ = $HO,(C^{36}H^{33})O^3$
24. Ricinoelsäure . . . = $C^{36}H^{34}O^6$ = $HO,(C^{36}H^{33})O^5$
25. Döglingsäure = $C^{36}H^{36}O^4$ = $HO,(C^{38}H^{35})O^3$
26. Erucasäure = $C^{44}H^{42}O^4$ = $HO,(C^{44}H^{41})O^3$
27. Anacardsäure . . . = $C^{44}H^{32}O^7$ = $2HO,(C^{44}H^{30})O^5$
28. Olinsäure ?

Alle diese Säuren kannte man nur im Hydratzustande, bis in der neuesten Zeit *Gerhardt* ein Verfahren entdeckt hat, nach welchem dieselben auch wasserfrei erhalten werden können. Wenn man nämlich nach *Gerhardt* essigsaure Salze mit Phosphoroxychlorid = PO^2Cl^3 (siehe „Führer in die unorganische Chemie", S. 244) destillirt, so erhält man eine bei 56° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit = $(C^4H^3)O^2Cl$, indem 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 3 Aeq. essigsaures Salz zersetzend einwirkt und 3 Aeq. des neuen Körpers überdestilliren, während ein phosphorsaures Salz zurückbleibt, wie das Schema auf folgender Seite ergiebt.

Die hierbei gebildete Flüssigkeit = $(C^4H^3)O^2Cl$ wird durch Wasser sogleich zu Essigsäure und Salzsäure zerlegt. Bringt man dieselbe mit benzoësaurem Natron zusammen, so erfolgt eine sehr lebhafte Einwirkung und es destillirt ein farbloses, nach spanischem Weine riechendes Oel, bestehend aus was-



1 Aeq. *Phosphoroxychlorid* = (PO^2Cl^3)

serfreier Benzoësäure und wasserfreier Essigsäure über, während Chlornatrium zurückbleibt; denn $NaO,C^{14}H^5O^3 + (C^4H^3)O^2Cl = NaCl + C^{14}H^5O^3 + (C^4H^3)O^3$. Wird dieses Oel der Destillation unterworfen, so zerfällt es in wasserfreie Essigsäure und wasserfreie Benzoësäure und auf diese Weise ist der Weg gefunden, auf welchem die wasserfreie Essigsäure erhalten werden kann.

Die meisten übrigen hierher gehörenden Säuren werden, wie *Gerhardt* und *Chiozza* gezeigt haben, schon durch blosse Destillation der trockenen Salze derselben mit Phosphoroxychlorid = PO^2Cl^3 dargestellt. So gewinnt man z. B. die wasserfreie Baldriansäure durch Destillation von baldriansaurem Kali mit Phosphoroxychlorid, wobei 6 Aeq. des Salzes durch 1 Aeq. Phosphoroxychlorid zersetzt werden, indem phosphorsaures Kali und Chlorkalium entstehen, während 6 Aeq. wasserfreie Baldriansäure überdestilliren, wie das auf folgender Seite stehende Schema zeigt.

Ebenso gewinnt man die wasserfreie Caprylsäure durch Destillation von caprylsaurem Kali mit Phosphoroxychlorid, die wasserfreie Pelargonsäure durch Destillation von pelargonsaurem Kali mit Phosphoroxychlorid u. s. w.

Nach der von den Entdeckern dieser wasserfreien Säuren ausgesprochenen Ansicht ist die Constitution derselben auf die Weise aufzufassen, dass man sie durch Verdoppelung ihrer Formeln als Verbindungen zweier Aequivalente der wasserfreien Säure betrachtet. Hiernach wäre das Hydratwasser der

6 Aeq. *baldriansaures Kali* ($KO,C^{10}H^9O^3$)

6 Aeq. **Baldriansäure** = VaO^3 destilliren im wasserfreien Zustande über.

6 Aeq. Kali

3 Aeq. KO — 3 Aeq. KO

O^3 — K^3

1 Aeq. **phosphorsaures Kali** ($3KO,PO^5$) = bleibt zurück.

O^5 =

1 Aeq. PO^5 =

= 3 Aeq. **Chlorkalium** (KCl) bleiben zurück.

O^2 — Cl^3

P — O^2Cl^3

1 Aeq. *Phosphoroxychlorid* (PO^2Cl^3)

ursprünglichen Säure durch 1 Aeq. der wasserfreien Säure ersetzt und eine neue salzartige Verbindung, bestehend aus 2 Aeq. derselben wasserfreien Säure, gebildet worden. Die wasserfreie Essigsäure ist daher nicht $= C^4H^3O^3$, sondern $= C^4H^3O^3 + C^4H^3O^3 = C^8H^6O^6$; die wasserfreie Baldriansäure $= C^{10}H^9O^3 + C^{10}H^9O^3 = C^{20}H^{18}O^6$; die wasserfreie Caprylsäure $= C^{16}H^{15}O^3 + C^{16}H^{15}O^3 = C^{32}H^{30}O^6$; die wasserfreie Pelargonsäure $= C^{18}H^{17}O^3 + C^{18}H^{17}O^3 = C^{36}H^{34}O^6$ u. s. w. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht besonders der Umstand, dass die wasserfreien Säuren bei Berührung mit Wasser nicht sogleich wieder in die Hydrate übergehen, sondern dass hierzu eine längere Digestion erforderlich ist, was sich leicht begreifen lässt, wenn man die wasserfreien Säuren als solche Doppelsäuren betrachtet. Ueberhaupt sind diese Säuren sehr indifferent und verbinden sich, besonders die höher zusammengesetzten, auch mit den Basen nicht augenblicklich, wie dies bei den Hydraten derselben der Fall ist. Ferner besitzen diese wasserfreien Säuren die Fähigkeit, sich untereinander zu vereinigen, wodurch die Möglichkeit, dass sich 2 Aeq. von ein und derselben wasserfreien Säure zusammen verbinden können, mit grosser Bestimmtheit dargethan wird.

Beim Behandeln der wasserfreien Säuren mit Ammoniak bilden sich die sogenannten Amide; bei Behandlung derselben mit Anilin die sogenannten Anilide.

Destillirt man die Säuren dieser Reihe mit überschüssigem Aetzkalk oder unterwirft man besser die neutralen Kalkerdesalze derselben einer trockenen Destillation, so entweichen

Kohlensäure und Wasser und es bildet sich ein neues flüchtiges Destillat, ein sogenanntes **Keton.** So bildet sich z. B. bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes das Aceton, bei der des buttersauren Kalkes das Butyron u. s. w. Jede Säure hat ihr entsprechendes Keton und dieses entsteht aus der wasserfreien oder an die Kalkerde gebundenen Säure durch Austreten der Bestandtheile von 1 Aeq. Kohlensäure. Die allgemeine Formel der Ketone ist daher hiernach im Vergleich zu der der entsprechenden Säurenhydrate $= C^{n-1}H^{n-1}O$, und es entspringt hieraus folgende Reihe:

1. Formon $= (C\ H)O = C^2H^2O^2$ (nicht bekannt).
2. Aceton $= (C^3H^3)O = C^6H^6O^2$
3. Propion $= (C^5H^5)O = C^{10}H^{10}O^2$
4. Butyron $= (C^7H^7)O = C^{14}H^{14}O^2$
5. Valeron $= (C^9H^9)O = C^{18}H^{18}O^2$
6. Capron $= (C^{11}H^{11})O = C^{22}H^{22}O^2$
7. Oenanthon $= (C^{13}H^{13})O = C^{26}H^{26}O^2$

. etc. etc.

.

16. Margaron $= (C^{33}H^{33})O = C^{66}H^{66}O^2$ (ist nach *Heintz* kein reines Product).

Die Ketone stehen untereinander in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die ihnen entsprechenden Säuren. Die niedrigeren sind flüssig, riechen aromatisch; die höheren sind fest, krystallisirbar, beinahe geruchlos. Alle sind farblos und in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig. Sie sind neutral und nicht fähig mit andern Substanzen Verbindungen einzugehen. In Wasser sind sie meistens unauflöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Viele Chemiker verdoppeln ihre Formeln, weil sich dann die Zersetzungen derselben leichter erklären lassen. Ausserdem hat *Chancel* eine Ansicht über ihre Constitution aufgestellt, nach welcher ebenfalls die Formel verdoppelt werden muss (siehe Seite 153 über die Aldehyde).

In naher Beziehung mit den zu dieser Reihe gehörenden Säuren stehen ferner die sogenannten **Aldehyde;** es sind dieses Körper, welche man als die Hydrate von den Monoxyden derselben Radicale betrachten kann, welche mit 3 Aeq. Sauerstoff die Trioxyde bilden. Jeder Säure entspricht daher auch ein Aldehyd, welches sich von der Säure nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet und somit

zu seiner allgemeinen Formel: $C^nH^nO^2$ oder $HO,C^nH^{n-1}O$ hat. Es ergiebt sich z. B. folgende Reihe:

1. Formaldehyd . . . $= C^2 H^2 O^2 = HO,(C^2 H)O$
 (nicht bekannt)
2. Acetaldehyd . . . $= C^4 H^4 O^2 = HO,(C^4 H^3)O$
3. Propaldehyd . . . $= C^6 H^6 O^2 = HO,(C^6 H^5)O$
4. Butaldehyd $= C^8 H^8 O^2 = HO,(C^8 H^7)O$
5. Valaldehyd $= C^{10}H^{10}O^2 = HO,(C^{10}H^9)O$

. etc. etc.

.

.

Die Aldehyde sind also als die Monoxydhydrate der in den Säuren dieser Reihe enthaltenen Radicale zu betrachten. Sie sind besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie bei der Behandlung mit oxydirenden Körpern leicht in die mit ihnen parallel laufende Säure übergehen, und umgekehrt gelingt es zuweilen, durch reducirend wirkende Mittel aus einer Säure das ihr entsprechende Aldehyd darzustellen. Die Aldehyde reduciren Silberoxyd, scheiden metallisches Silber ab und verwandeln sich in die entsprechende Säure. Ammoniak absorbiren sie mit Begierde und bilden damit krystallisirbare Verbindungen, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie leicht schweflige Säure aufzunehmen vermögen und dadurch in neue krystallisirbare, meist beständige Verbindungen übergeführt werden. Beim Behandeln mit Aetzkali werden die Aldehyde zersetzt und in braune harzartige Substanzen, Aldehydharze, umgewandelt. Nach den neuesten Untersuchungen von *Bertagnini* besitzen die Aldehyde die interessante Eigenschaft, sich mit den verschiedenen schwefligsauren Salzen, mit schwefligsaurem Kali, schwefligsaurem Natron und schwefligsaurem Ammoniak zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

Die Aldehyde scheinen auch mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen Verbindungen bilden zu können, wenn sich die Ansicht von *Chancel* bestätigt, dass die Ketone solche gepaarte Verbindungen seien. Nach *Chancel* bestehen nämlich die Ketone aus den denselben parallelen Aldehyden und aus einem Kohlenwasserstoffe, der C^2H^2 weniger enthält als das in den ersteren enthaltene Radical. Es wäre hiernach

Aceton $= C^4H^4O^2 + C^2H^2$
Propion $= C^6H^6O^2 + C^4H^4$
Butyron $= C^8H^8O^2 + C^6H^6$

Kohlensäure und Wasser und es bildet sich ein neues flüchtiges Destillat, ein sogenanntes **Keton**. So bildet sich z. B. bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes das Aceton, bei der des buttersauren Kalkes das Butyron u. s. w. Jede Säure hat ihr entsprechendes Keton und dieses entsteht aus der wasserfreien oder an die Kalkerde gebundenen Säure durch Austreten der Bestandtheile von 1 Aeq. Kohlensäure. Die allgemeine Formel der Ketone ist daher hiernach im Vergleich zu der der entsprechenden Säurenhydrate $= C^{n-1}H^{n-1}O$, und es entspringt hieraus folgende Reihe:

1. Formon $= (C\ H\)O = C^2\ H^2\ O^2$ (nicht bekannt).
2. Aceton $= (C^3\ H^3\)O = C^6\ H^6\ O^2$
3. Propion $= (C^5\ H^5\)O = C^{10}H^{10}O^2$
4. Butyron $= (C^7\ H^7\)O = C^{14}H^{14}O^2$
5. Valeron $= (C^9\ H^9\)O = C^{18}H^{18}O^2$
6. Capron $= (C^{11}H^{11})O = C^{22}H^{22}O^2$
7. Oenanthon $= (C^{13}H^{13})O = C^{26}H^{26}O^2$

. etc. etc.

.

16. Margaron $= (C^{33}H^{33})O = C^{66}H^{66}O^2$ (ist nach *Heintz* kein reines Product).

Die Ketone stehen untereinander in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die ihnen entsprechenden Säuren. Die niedrigeren sind flüssig, riechen aromatisch; die höheren sind fest, krystallisirbar, beinahe geruchlos. Alle sind farblos und in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig. Sie sind neutral und nicht fähig mit andern Substanzen Verbindungen einzugehen. In Wasser sind sie meistens unauflöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Viele Chemiker verdoppeln ihre Formeln, weil sich dann die Zersetzungen derselben leichter erklären lassen. Ausserdem hat *Chancel* eine Ansicht über ihre Constitution aufgestellt, nach welcher ebenfalls die Formel verdoppelt werden muss (siehe Seite 153 über die Aldehyde).

In naher Beziehung mit den zu dieser Reihe gehörenden Säuren stehen ferner die sogenannten **Aldehyde**; es sind dieses Körper, welche man als die Hydrate von den Monoxyden derselben Radicale betrachten kann, welche mit 3 Aeq. Sauerstoff die Trioxyde bilden. Jeder Säure entspricht daher auch ein Aldehyd, welches sich von der Säure nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet und somit

zu seiner allgemeinen Formel: $C^nH^nO^2$ oder $HO,C^nH^{n-1}O$ hat. Es ergiebt sich z. B. folgende Reihe:

1. Formaldehyd . . . $= C^2H^2O^2 = HO,(C^2H)O$ (nicht bekannt)
2. Acetaldehyd . . . $= C^4H^4O^2 = HO,(C^4H^3)O$
3. Propaldehyd . . . $= C^6H^6O^2 = HO,(C^6H^5)O$
4. Butaldehyd $= C^8H^8O^2 = HO,(C^8H^7)O$
5. Valaldehyd $= C^{10}H^{10}O^2 = HO,(C^{10}H^9)O$

. etc. etc.

.

.

Die Aldehyde sind also als die Monoxydhydrate der in den Säuren dieser Reihe enthaltenen Radicale zu betrachten. Sie sind besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie bei der Behandlung mit oxydirenden Körpern leicht in die mit ihnen parallel laufende Säure übergehen, und umgekehrt gelingt es zuweilen, durch reducirend wirkende Mittel aus einer Säure das ihr entsprechende Aldehyd darzustellen. Die Aldehyde reduciren Silberoxyd, scheiden metallisches Silber ab und verwandeln sich in die entsprechende Säure. Ammoniak absorbiren sie mit Begierde und bilden damit krystallisirbare Verbindungen, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie leicht schweflige Säure aufzunehmen vermögen und dadurch in neue krystallisirbare, meist beständige Verbindungen übergeführt werden. Beim Behandeln mit Aetzkali werden die Aldehyde zersetzt und in braune harzartige Substanzen, Aldehydharze, umgewandelt. Nach den neuesten Untersuchungen von *Bertagnini* besitzen die Aldehyde die interessante Eigenschaft, sich mit den verschiedenen schwefligsauren Salzen, mit schwefligsaurem Kali, schwefligsaurem Natron und schwefligsaurem Ammoniak zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

Die Aldehyde scheinen auch mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen Verbindungen bilden zu können, wenn sich die Ansicht von *Chancel* bestätigt, dass die Ketone solche gepaarte Verbindungen seien. Nach *Chancel* bestehen nämlich die Ketone aus den denselben parallelen Aldehyden und aus einem Kohlenwasserstoffe, der C^2H^2 weniger enthält als das in den ersteren enthaltene Radical. Es wäre hiernach

Aceton $= C^4H^4O^2 + C^2H^2$
Propion $= C^6H^6O^2 + C^4H^4$
Butyron $= C^8H^8O^2 + C^6H^6$

Valeron $= C^{10}H^{10}O^2 + C^8 H^8$
Margaron $= C^{34}H^{34}O^2 + C^{32}H^{32}$
etc. etc.
(vergleiche oben S. 152.)

Endlich stehen mit den Säuren und Aldehyden dieser Gruppe in naher Beziehung die sogenannten **Alkohole**, eine Reihe von Körpern, welche durch besonders interessante Eigenschaften ausgezeichnet und daher in einer besondern Gruppe später gemeinschaftlich abgehandelt sind. Die Alkohole dienen besonders diesen Aldehyden und Säuren zur Entstehung, doch sind erst wenige derselben bekannt. Jeder Alkohol geht unter Mitwirkung von oxydirenden Körpern unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff zunächst in ein Aldehyd und dieses durch Aufnahme von mehr Sauerstoff in die entsprechende Säure über. Der Methylalkohol $= C^2H^4O^2$ verwandelt sich auf diese Weise in das Formaldehyd $= C^2H^2O^2$ und dieses in die Ameisensäure $= C^2H^2O^4$; der Aethylalkohol $= C^4H^6O^2$ geht unter Mitwirkung oxydirender Stoffe erst in das Acetaldehyd $= C^4H^4O^2$ und dieses in Essigsäure $= C^4H^4O^4$ über u. s. w. Auf diese Weise lässt sich aus jedem dieser Alkohole durch Oxydation desselben eine Säure bilden, deren Radical also 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, als das Radical des angewandten Alkohols (siehe Alkohole).

Ueber die Constitution der dieser Reihe angehörenden Säuren sind sehr viele verschiedene Ansichten und Meinungen ausgesprochen worden. Gewöhnlich betrachtet man dieselben, wie es in Obigem geschehen ist, als Trioxydhydrate von besondern Radicalen. Diese Radicale sind nach dem Einen einfach und unveränderlich, nach Andern bestehen sie aus verschiedenen Theilen. Nach *Löwig* enthalten sie sämmtlich das active Molecül C^2H, und dieses ist mit verschiedenen Aequivalenten von (C^2H^2) zu den andern höhern Radicalen combinirt. $C^2H + C^2H^2 = C^4H^3$. $C^2H + 2(C^2H^2) = C^6H^5$. $C^2H + 16(C^2H^2) = C^{34}H^{33}$ u. s. w. Nach andern Chemikern sind diese Säurenhydrate Verbindungen von, aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoffen mit 4 Aeq. Sauerstoff. *Kolbe* betrachtet diese Säuren als gepaarte Oxalsäuren, als Verbindungen von Oxalsäure mit Kohlenwasserstoffen, welche mit den den Alkoholen zu Grunde liegenden Radicalen identisch sind. Nach dieser interessanten Ansicht wäre z. B. die

$$\begin{array}{lcl} \text{Ameisensäure} & = & HO + H, C^2O^3 \\ \text{Essigsäure} & = & HO + C^2H^3, C^2O^3 \\ \text{Propionsäure} & = & HO + C^4H^5, C^2O^3 \\ \text{Buttersäure} & = & HO + C^6H^7, C^2O^3 \end{array}$$

u. s. w.

Eine ähnliche Ansicht hat auch *Frankland* aufgestellt; doch mögen diese kurzen Andeutungen für den diesem Buche bestimmten Zweck genügen.

1. Ameisensäure, Formylsäure = C^2HO^3 = FoO^3.

Aequivalent = 37.

Vorkommen und Bildung: Die Ameisensäure findet sich häufig in der Natur und zwar sowohl in pflanzlichen als thierischen Organismen. Zuerst wurde sie in den Ameisen aufgefunden. *Will* entdeckte sie auch in vielen schädlichen Raupen, besonders in der Processionsraupe (*Bombyx processiona*), welche im ganzen Körper und vorzüglich in den hohlen Haaren freie, concentrirte Ameisensäure enthält. *Scherer* fand in der Fleisch- und der Milzflüssigkeit Ameisensäure. Diese Säure ist der scharfe Bestandtheil der Drüsenhaare der Brennnesseln; sie findet sich in frischen Tannen- und Fichtennadeln und bildet sich auch in faulendem Kieferreissig. Künstlich entsteht die Ameisensäure bei äusserst vielen verschiedenen, besonders Oxydations- und Destillationsprocessen organischer Substanzen; auch bei der Umsetzung der Blausäure und anderer Cyanverbindungen bildet sich neben Ammoniak Ameisensäure und besonders wichtig ist die Bildung derselben aus Holzgeist unter Mitwirkung von Platinschwamm.

Darstellung: Früher kannte man nur die Methode, dass man die Waldameisen (*Formica rufa*) mit Wasser zerquetschte und den erhaltenen Brei einer Destillation unterwarf, wobei man im Destillate Ameisensäure nebst einem ätherischen Oele erhielt, welches Gemenge mit Alkohol versetzt jetzt noch als *Spiritus formicarum* officinell ist. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering, indem 70 Pfund Ameisen nur 15 Unzen concentrirte Säure liefern. Leichter stellt man die Ameisensäure aus Stärke, Zucker oder Weinsäure dar, indem man

in geräumigen Retorten entweder 1 Thl. Stärke mit 4 Thln. Braunstein, 4 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser, oder 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser, oder 5 Thle. Weinsäure mit 7 Thln. Braunstein und 20 Thln. Wasser so lange destillirt, bis ungefähr Dreiviertheile des Gemenges übergegangen sind. Das erhaltene saure Destillat wird entweder mit kohlensaurem Natron oder mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und im erstern Falle aus dem ameisensauren Natron die Ameisensäure durch Destillation mit englischer Schwefelsäure, im zweiten Falle aus dem ameisensauren Bleioxyd durch Leiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas über das feingepulverte Salz erhalten: $PbO,FoO^3 + HS = PbS + HO,FoO^3$.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die wasserfreie Ameisensäure ist nicht bekannt; dagegen kennt man das Hydrat $= HO,FoO^3$, welches am reinsten durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Dasselbe ist eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche, an der Luft etwas rauchende, bei 0° zu weissen, krystallinischen Blättern erstarrende Flüssigkeit, welche bei 100—102° siedet und einen mit blauer Flamme brennenden Dampf bildet. Ihr spec. Gew. ist $= 1{,}235$. Ihr Geruch ist sehr stechend und beissend. Auf der Haut erzeugt sie weisse Flecke und wirkt überhaupt sehr ätzend; sobald sie aber mit Wasser, mit welchem sie sich in jedem Verhältnisse mischen lässt, verdünnt ist, so schmeckt sie angenehm sauer, wirkt nicht mehr ätzend und besitzt auch einen angenehmen, etwas stechenden Geruch.

Ansichten über die Constitution: Man betrachtet die Ameisensäure ziemlich allgemein als das Trioxyd eines eigenthümlichen Radicales, C^2H, welches man Formyl genannt hat. Dieses Formyl soll im isolirten Zustande erhalten werden können, wenn man die schwarze, bei der Darstellung des Kaliums aus geglühtem Weinstein und Kohle sich bildende Masse mit Wasser übergiesst, wobei sich das Formyl als mit heller Flamme brennbares Gas in Menge entwickelt. Dass der Ameisensäure ein solches Radical zu Grunde liegt, geht besonders auch daraus hervor, dass dasselbe auf andere Combustoren, z. B. auf Chlor, Brom, Jod u. s. w. übergetragen werden kann, gleich einem einfachen Elemente (siehe Anhang zur Ameisensäure).

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird der Dampf der Ameisen-

säure durch eine glühende Röhre geleitet, so findet eine vollständige Zersetzung statt und es bilden sich brennbare Gase. Aehnlich wirkt die Schwefelsäure, welche, indem sie der Ameisensäure das Hydratwasser entzieht, dieselbe zu Kohlenoxydgas und Wasser zersetzt. $FoO^3(C^2HO^3) = HO + 2(CO)$. Durch fein vertheiltes Platin wird die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd erwärmt werden diese Oxyde zu metallischem Quecksilber oder Silber reducirt, während die Ameisensäure sich in Kohlensäure umwandelt. $2HgO + C^2HO^3 = 2Hg + HO + 2(CO^2)$. Chlorgas zu der wässerigen Ameisensäure geleitet, zersetzt dieselbe unter Bildung von Salzsäure zu Kohlensäure. $2Cl + C^2HO^3 + HO = 2(HCl) + 2(CO^2)$.

Verbindungen: Die Ameisensäure ist eine sehr starke Säure und bildet mit den Metalloxyden in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Von diesen ist das ameisensaure Ammoniak $= H^3N, HO, Fo, O^3$ besonders deshalb interessant, weil es bei raschem Erhitzen in Blausäure und Wasser umgewandelt wird: $H^3N, HO, FoO^3 = HCy + 4HO$. Das ameisensaure Bleioxyd krystallisirt in langen rhombischen Säulen, welche farblos und lebhaft glänzend sind, in Wasser sich nicht sehr leicht, in Alkohol gar nicht auflösen. Nach *Häusser* können die ameisensauren Salze leicht Doppelsalze zusammen bilden.

Anhang zur Ameisensäure:

Schon oben wurde über die Constitution der Ameisensäure erwähnt, dass das Radical derselben, das Formyl, nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit den andern Combustoren entsprechende Verbindungen bilden könne, welche hier am besten ihre Stelle finden:

1. *Das Formylchlorid, Chloroform* $= C^2HCl^3 = FoCl^3$.

Diese Substanz, auch Formylsuperchlorid genannt, hat in den letzten Jahren als betäubendes Mittel eine plötzliche Berühmtheit erlangt und wird am besten dargestellt durch Destillation von 3 Thln. Wasser, 1 Thl. Chlorkalk und $^1/_4$ Thl. Alkohol oder Holzgeist, oder auch durch Destillation von gleichen Theilen Chlorkalk und essigsaurem Kalk mit 6 Thln. Wasser, oder nach *Chautard* durch Destillation von 24 Thln. Wasser mit 8 Thln. Chlorkalk und 1 Thl. Terpentinöl, welche letztere Methode jedoch nicht sehr empfohlen wird. Das erhaltene Destillat wird mit Wasser versetzt, wodurch das Chloroform als schwerere Flüssigkeit ausgeschieden und von der leichteren Schichte getrennt wird. Durch Behandeln mit Chlorcalcium oder kurze Digestion mit concen-

trirter Schwefelsäure kann es von seinem Wasser befreit und durch Destillation dann vollständig gereinigt werden.

Das reine Chloroform ist eine farblose, ölige, süss-aromatisch riechende und schmeckende Flüssigkeit von 1,48—1,52 spec. Gew. Es siedet bei 60°, nach *Pierre* bei 63,5° und bildet einen Dampf, der schwer entzündlich ist und mit grüner Farbe brennt; eingeathmet wirkt der Dampf betäubend und in manchen Fällen auch giftig. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt das Chloroform. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether und besitzt die Eigenschaft eine Menge von Körpern, z. B. viele Harze, organische Salzbasen u. s. w., zu lösen. Das Chloroform soll verschiedene Eigenschaften besitzen, je nachdem es aus Alkohol oder Holzgeist dargestellt worden ist, und es soll sich das aus Holzgeist bereitete zu medicinischem Gebrauche wenig eignen, da es beim Einathmen leicht Erbrechen bewirkt, was wahrscheinlich in einem Gehalt an einigen brenzlichen Producten seinen Grund hat.

Wird der Chloroformdampf durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt er in Salzsäure und anderthalb Chlorkohlenstoff $= C^2Cl^3$ unter Abscheidung von Kohle. Bei geringerer Hitze bilden sich der halb Chlorkohlenstoff $= C^2Cl$, Salzsäure und freies Chlorgas. — Lässt man aber Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes auf das Chloroform einwirken, so bilden sich Salzsäure und zweifach Chlorkohlenstoff. Es eignet sich, wie hieraus hervorgeht, das Chloroform vortrefflich, um die verschiedenen Verbindungen von Kohlenstoff und Chlor darzustellen, die hier eine kurze Erwähnung finden mögen:

1. Der **halb Chlorkohlenstoff** $= C^2Cl$ ist eine krystallinische, weisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche, in Weingeist leicht lösliche Substanz, welche entsteht, wenn Chloroform oftmals destillirt oder durch eine dunkelroth glühende Röhre geleitet wird.

2. Der **anderthalb Chlorkohlenstoff** $= C^2Cl^3$ (nach *Löwig* Chloracetylchlorid $= (C^4Cl^3)Cl^3 = C^4Cl^6$) bildet sich, wenn man Chloroform durch eine stark glühende Röhre leitet. In grösserer Menge kann er aus dem Chloräthyl (siehe unten) dargestellt werden durch anhaltendes Behandeln desselben mit Chlorgas im Sonnenlichte. Diese Verbindung krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, welche bei 160° schmelzen, bei 182° sieden, ein spec. Gewicht = 2,0, einen aromatisch gewürzhaften, betäubenden Geruch, doch beinahe keinen Geschmack besitzen. Der anderthalb Chlorkohlenstoff wurde als Mittel gegen die Cholera empfohlen. Durch Kaliumamalgam und Wasser wird er unter Abscheidung des Quecksilbers zu Chlorkalium und essigsaurem Kali zersetzt.

3. Der **einfach Chlorkohlenstoff** $= CCl$ (nach *Löwig* Chlor-

acetylchlorür (C^4Cl^3) Cl = C^4Cl^4) entsteht beim heftigen Glühen des anderthalb Chlorkohlenstoffes und ist eine farblose, bei 124° siedende, wasserhelle, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von 1,649 spec. Gew. Mit Chlorgas in Berührung gebracht, verwandelt sie sich wieder in anderthalb Chlorkohlenstoff.

4. Der **zweifach Chlorkohlenstoff** = CCl^2 (nach *Löwig* Chlorformylchlorid = (C^2Cl) Cl^3 = C^2Cl^4) bildet sich als farblose, angenehm aromatisch riechende, bei 78° siedende Flüssigkeit von 1,6298 spec. Gew., wenn man Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes auf Chloroform einwirken lässt. Beim Erhitzen bis zum Glühen zersetzt es sich zu einfach und zu anderthalb Chlorkohlenstoff.

Wird das Chloroform mit einer Auflösung von Kali in Alkohol erhitzt, so zersetzt es sich damit zu Chlorkalium und ameisensaurem Kali.

2. *Das Formylbromid, Bromoform* = C^2HBr^3 = $FoBr^3$.

Das **Bromoform** erscheint als schwere, ölige, wasserhelle, ungemein aromatisch-süss riechende und schmeckende Flüssigkeit von 2,13 spec. Gew. und entsteht, wenn man Alkohol oder Holzgeist mit Bromkalk destillirt.

3. *Das Formyljodid, Jodoform* = C^2HJ^3 = FoJ^3

bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von Jodkalk auf Alkohol; sehr leicht kann es aber in grosser Menge dargestellt werden, wenn man zu einer kochenden Mischung von gleichen Theilen Alkohol und kohlensaurem Kali so lange Jod hinzusetzt, als sich dasselbe noch farblos auflöst und dann durch Zusatz von Wasser das gebildete Jodoform niederschlägt. Das Jodoform krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schön gelben, fettartig glänzenden, leicht zerreiblichen, grossen Krystallen, welche bei 100° schmelzen, sich in gelinder Temperatur unzersetzt verflüchtigen lassen, jedoch bei raschem Erhitzen zu Jod, Jodwasserstoff und Kohle zerfallen. Das Jodoform besitzt einen starken, angenehm aromatischen, safranähnlichen Geruch; in Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Wird das Jodoform mit weingeistiger Kalilauge gekocht, so wird es zu Jodkalium und ameisensaurem Kali zersetzt.

Destillirt man nach *Serullas* ein Gemenge von Jodoform mit fünffach Chlorphosphor, so erhält man eine flüssige, gelbe Verbindung als Destillat, das **Chlorjodoform** = $C^2H, {J^2 \atop Cl}$.

Wird ferner Jodoform mit Brom übergossen, so bildet sich Bromjod, welches durch Kalilauge entfernt werden kann, und **Bromjodoform** $= C^2H,^{J^2}_{Br}$, eine ölige, gelbe Flüssigkeit.

Nach *St. Ever* wird reines Cyangas von einer Auflösung des Jodoforms in Alkohol unter Erwärmung und Bildung einer violetten Flüssigkeit absorbirt, und es bilden sich bei vollkommenem Sättigen der Lösung mit Cyangas sehr schöne prismatische, goldgelbe Krystalle, welche beim Behandeln mit kaltem Alkohol in zwei Substanzen, in eine violette $= C^2H,^{J^2}_{Cy}$, **Cyanjodoform**, und in eine grünlich gold-gelbe, welche noch weniger Jod enthält, zerfallen.

Durch Destillation von 1 Thl. Jodoform mit 3 Thln. fein vertheiltem Zinnober oder besser durch Fällung erhaltenem schwarzen Schwefelquecksilber erhält man das **Sulfoform** $=C^2HS^3=FoS^3$, als schwere, ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

2. Essigsäure, Acetylsäure $= C^4H^3O^3 = AcO^3$.

Aequivalent = 51.

Vorkommen und Bildung: Die Essigsäure ist eine der verbreitetsten Säuren in der Natur; sie findet sich in dem Safte der meisten Pflanzen und wurde in der neueren Zeit auch in thierischen Flüssigkeiten entdeckt. Die Essigsäure bildet sich wie die Ameisensäure ferner aus ungemein vielen complicirt zusammengesetzten, organischen Verbindungen, theils durch Oxydation oder durch Gährung derselben. Besonders wichtig ist die leichte Oxydirbarkeit des Alkoholes zu Essigsäure; derselbe geht theils durch Einwirkung von fein vertheiltem Platin, theils durch eine wirkliche Gährung unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in die Essigsäure über; denn: $C^4H^6O^2$ (Alkohol) $+ O^2, - H^2 = C^4H^4O^4$ (Essigsäurehydrat). Auch bei der trockenen Destillation sehr vieler Substanzen, besonders des Holzes, Zuckers, vieler Harze etc., bildet sie sich. Nach *Stenhouse* entsteht sie auch bei der Gährung verschiedener Algen (z. B. *Fucus vesiculosus* und *Fucus nodosus*) besonders nach Zusatz von etwas Kalk, zu 1 bis 1,6 Procent von dem Gewichte der frischen Pflanze. Nach *Frankland* zersetzt sich

das Cyanmethyl mit heissem concentrirtem Kali zu Ammoniakgas und essigsaurem Kali u. s. w.

Darstellung: Die Essigsäure wird in ihrem reinen Zustande (als Essigsäurehydrat, $HO, AcO^3 = C^4H^4O^4$) seltener dargestellt und kann dann am reinsten erhalten werden durch Destillation von 1 Aeq. oder 8 Thln. geschmolzenem essigsaurem Natron mit 1 Aeq. oder 5 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat und Auffangen des Destillates in gut abgekühlten Vorlagen. Es findet hierbei folgende einfache Zersetzung statt:

1 Aeq. *geschmolzenes essigsaures Natron* (NaO, AcO^3)

1 Aeq. NaO — 1 Aeq. AcO^3

1 Aeq. **schwefelsaures Natron** (NaO, SO^3) bleibt zurück. = | | = 1 Aeq. **Essigsäurehydrat** (HO, AcO^3) destillirt über.

1 Aeq. SO^3 — 1 Aeq. HO

1 Aeq. *Schwefelsäurehydrat* (HO, SO^3)

Durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd mit englischer Schwefelsäure kann man ebenfalls Essigsäurehydrat darstellen, doch eignet sich das essigsaure Natron viel besser hierzu und die Essigsäure wird reiner erhalten; namentlich enthält sie nie so viel schweflige Säure, wie es der Fall ist bei der Destillation des trockenen essigsauren Bleioxydes mit Schwefelsäure. Auch durch Zersetzung von trockenem, erwärmtem, feingepulvertem, essigsaurem Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas kann das reine Essigsäurehydrat gewonnen werden.

Die Essigsäure wird in einem sehr verdünnten und unreinen Zustande stets im Grossen dargestellt und kommt unter dem Namen **Essig** in dem Handel vor. Der Essig wird jetzt hauptsächlich durch die **Schnellessigfabrikation** aus verschiedenen alkoholischen Getränken, wie Wein, Bier, Branntwein u. s. w. gewonnen und es beruht diese Fabrikation darauf, dass man durch 6—8 Fuss hohe Fässer, welche mit in starke Essigsäure eingetauchten Buchenholzspähnen angefüllt sind, bei einer Temperatur von 20—35° alkoholische Flüssigkeiten

langsam durchfliessen lässt, während zugleich durch passende Vorrichtungen in den Fässern für einen steten lebhaften Luftwechsel oder Luftstrom gesorgt wird. Die Buchenholzspähne wirken auf den, in der durchlaufenden Flüssigkeit befindlichen Alkohol als Gährung hervorrufendes, sogenanntes Ferment ein und zwar besonders bei 30°; zugleich giebt die zuströmende atmosphärische Luft ihren Sauerstoff an den Alkohol ab, es werden dem Alkohol $= C^4H^6O^2$ zuerst aus seinem Radicale 2 Aeq. Wasserstoff entzogen und eine Substanz $= C^4H^4O^2$, das sogenannte Aldehyd (s. unten S. 171) gebildet, welches leicht mehr Sauerstoff aufnimmt und sich dabei in Essigsäure $= C^4H^4O^4$ umwandelt, welche unten ausfliesst. Also indem man oben in das Fass alkoholhaltige Flüssigkeiten einfliessen lässt, läuft unten der erhaltene Essig ab. Gewöhnlich giesst man die unten ablaufende Flüssigkeit noch zwei Mal von Neuem auf solche Fässer, um den Alkohol vollständig in Essigsäure überzuführen. Aus dem Essig kann man leicht concentrirte Essigsäure gewinnen, wenn man denselben mit kohlensaurem Natron sättigt, die Flüssigkeit eindampft und das erhaltene essigsaure Natron durch Destillation mit Schwefelsäure zersetzt. (Einiges über Verfälschung und Prüfung des Essigs siehe im analytischen Anhange bei den Reactionen der Essigsäure.)

Eine wichtige Quelle zur Gewinnung der Essigsäure im Grossen ist ferner das Holz. Bei der **trockenen Destillation des Holzes** entwickeln sich viele Gase, es destilliren zahlreiche verschiedene Flüssigkeiten über, während zugleich Kohle zurückbleibt. Die flüssigen Producte der trockenen Holzdestillation trennen sich in zwei Schichten, von denen die untere den sogenannten Theer bildet, während die obere wässerige hauptsächlich Wasser, Holzgeist, Holzessig und Essigsäure enthält. Die wässerige leichtere Schichte wird daher von der theerartigen abgegossen und mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei sich auf der Oberfläche viele brenzliche Oele, die von der Essigsäure in Lösung erhalten wurden, abscheiden und entfernt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird bis zu einem specifischen Gewichte von 1,116 concentrirt und dann so lange mit schwefelsaurem Natron versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entsteht: $CaO,AcO^3 + NaO,SO^3 = CaO,SO^3$ (fällt nieder) $+ NaO,AcO^3$ (bleibt gelöst). Der Niederschlag wird von der Lösung, welche nun essig-

saures Natron enthält, getrennt, eingedampft und in eisernen Kesseln zur Zerstörung der brenzlichen Producte unter beständigem Umrühren vorsichtig etwa 24 Stunden geröstet. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung filtrirt, zur Krystallisation eingedampft und aus dem krystallisirten essigsauren Natron durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure gewonnen.

Nach *Völckel* sättigt man den rohen Holzessig am besten mit Kalkhydrat, von welchem man einen kleinen Ueberschuss hinzusetzt, kocht damit einige Zeit in einem eisernen Kessel, lässt die erhaltene trübe Flüssigkeit klären, giesst die klare braun gefärbte Auflösung der gebildeten essigsauren Kalkerde von dem Bodensatze ab, versetzt sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, wodurch wieder braune Körper ausgeschieden werden, während die Lösung heller wird. Diese dampft man in einem eisernen Kessel ein. Die beim Eindampfen zurückgebliebene braungefärbte Kalkverbindung röstet man unter beständigem Umrühren in flachen eisernen Kesseln oder auf eisernen Platten, wobei zuerst Wasser entweicht und dann die Masse unter Aufblähen weich wird. Das geröstete, schmutzig braun gefärbte Kalksalz wird nun sogleich mit roher Salzsäure von 1,16 spec. Gew. destillirt, wobei Chlorcalcium zurückbleibt, während eine noch mit einigen brenzlichen Producten und mit etwas Salzsäure verunreinigte Essigsäure überdestillirt. Diese wird nun durch nochmalige Destillation mit ein Procent chromsaurem Kali sowohl von der Salzsäure, als von den brenzlichen Körpern befreit und vollkommen rein erhalten.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Im wasserfreien Zustande ist die Essigsäure von *Gerhardt* dargestellt worden (s. oben S. 150). Das Essigsäurehydrat $= HO, AcO^3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche, äusserst stechend riechende und ätzend scharf schmeckende Flüssigkeit, welche schon bei $+10^0$ oder $+7^0$ zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt, die erst wieder bei etwa $+14^0$ schmilzt. Bei 117^0 siedet sie und lässt sich unverändert überdestilliren. Ihr Dampf brennt leicht mit blassblauer Flamme. Ihr spec. Gew. ist $=1,063$. Die Essigsäure besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; sie zieht dasselbe schon aus der Luft an und mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser unter Erwärmung

langsam durchfliessen lässt, während zugleich durch passende Vorrichtungen in den Fässern für einen steten lebhaften Luftwechsel oder Luftstrom gesorgt wird. Die Buchenholzspähne wirken auf den, in der durchlaufenden Flüssigkeit befindlichen Alkohol als Gährung hervorrufendes, sogenanntes Ferment ein und zwar besonders bei 30°; zugleich giebt die zuströmende atmosphärische Luft ihren Sauerstoff an den Alkohol ab, es werden dem Alkohol $= C^4H^6O^2$ zuerst aus seinem Radicale 2 Aeq. Wasserstoff entzogen und eine Substanz $= C^4H^4O^2$, das sogenannte Aldehyd (s. unten S. 171) gebildet, welches leicht mehr Sauerstoff aufnimmt und sich dabei in Essigsäure $= C^4H^4O^4$ umwandelt, welche unten ausfliesst. Also indem man oben in das Fass alkoholhaltige Flüssigkeiten einfliessen lässt, läuft unten der erhaltene Essig ab. Gewöhnlich giesst man die unten ablaufende Flüssigkeit noch zwei Mal von Neuem auf solche Fässer, um den Alkohol vollständig in Essigsäure überzuführen. Aus dem Essig kann man leicht concentrirte Essigsäure gewinnen, wenn man denselben mit kohlensaurem Natron sättigt, die Flüssigkeit eindampft und das erhaltene essigsaure Natron durch Destillation mit Schwefelsäure zersetzt. (Einiges über Verfälschung und Prüfung des Essigs siehe im analytischen Anhange bei den Reactionen der Essigsäure.)

Eine wichtige Quelle zur Gewinnung der Essigsäure im Grossen ist ferner das Holz. Bei der **trockenen Destillation des Holzes** entwickeln sich viele Gase, es destilliren zahlreiche verschiedene Flüssigkeiten über, während zugleich Kohle zurückbleibt. Die flüssigen Producte der trockenen Holzdestillation trennen sich in zwei Schichten, von denen die untere den sogenannten Theer bildet, während die obere wässerige hauptsächlich Wasser, Holzgeist, Holzessig und Essigsäure enthält. Die wässerige leichtere Schichte wird daher von der theerartigen abgegossen und mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei sich auf der Oberfläche viele brenzliche Oele, die von der Essigsäure in Lösung erhalten wurden, abscheiden und entfernt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird bis zu einem specifischen Gewichte von 1,116 concentrirt und dann so lange mit schwefelsaurem Natron versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entsteht: $CaO,\bar{A}cO^3 + NaO,SO^3 = CaO,SO^3$ (fällt nieder) $+ NaO,\bar{A}cO^3$ (bleibt gelöst). Der Niederschlag wird von der Lösung, welche nun essig-

saures Natron enthält, getrennt, eingedampft und in eisernen Kesseln zur Zerstörung der brenzlichen Producte unter beständigem Umrühren vorsichtig etwa 24 Stunden geröstet. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung filtrirt, zur Krystallisation eingedampft und aus dem krystallisirten essigsauren Natron durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure gewonnen.

Nach *Völckel* sättigt man den rohen Holzessig am besten mit Kalkhydrat, von welchem man einen kleinen Ueberschuss hinzusetzt, kocht damit einige Zeit in einem eisernen Kessel, lässt die erhaltene trübe Flüssigkeit klären, giesst die klare braun gefärbte Auflösung der gebildeten essigsauren Kalkerde von dem Bodensatze ab, versetzt sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, wodurch wieder braune Körper ausgeschieden werden, während die Lösung heller wird. Diese dampft man in einem eisernen Kessel ein. Die beim Eindampfen zurückgebliebene braungefärbte Kalkverbindung röstet man unter beständigem Umrühren in flachen eisernen Kesseln oder auf eisernen Platten, wobei zuerst Wasser entweicht und dann die Masse unter Aufblähen weich wird. Das geröstete, schmutzig braun gefärbte Kalksalz wird nun sogleich mit roher Salzsäure von 1,16 spec. Gew. destillirt, wobei Chlorcalcium zurückbleibt, während eine noch mit einigen brenzlichen Producten und mit etwas Salzsäure verunreinigte Essigsäure überdestillirt. Diese wird nun durch nochmalige Destillation mit ein Procent chromsaurem Kali sowohl von der Salzsäure, als von den brenzlichen Körpern befreit und vollkommen rein erhalten.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Im wasserfreien Zustande ist die Essigsäure von *Gerhardt* dargestellt worden (s. oben S. 150). Das Essigsäurehydrat = HO, AcO^3 ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche, äusserst stechend riechende und ätzend scharf schmeckende Flüssigkeit, welche schon bei $+10^0$ oder $+7^0$ zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt, die erst wieder bei etwa $+14^0$ schmilzt. Bei 117^0 siedet sie und lässt sich unverändert überdestilliren. Ihr Dampf brennt leicht mit blassblauer Flamme. Ihr spec. Gew. ist = 1,063. Die Essigsäure besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; sie zieht dasselbe schon aus der Luft an und mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser unter Erwärmung

und Verdichtung, und daher kommt es, dass eine Säure von einem bestimmten Wassergehalte ein höheres specifisches Gewicht besitzt als das reine Essigsäurehydrat. Vermischt man nämlich das reine Essigsäurehydrat noch mit 2 Aeq. Wasser, so findet hierbei die stärkste Verdichtung statt und es bildet sich eine wässerige Essigsäure $= HO, AcO^3 + 2$ aq., deren spec. Gew. $= 1{,}078$ ist und deren Siedepunkt bei 104^0 liegt. Wird diese Säure mit noch mehr Wasser verdünnt, so findet dabei keine Erwärmung und keine Verdichtung mehr statt, sondern es nimmt nun das specifische Gewicht wieder regelmässig ab, je mehr Wasser zugesetzt wird, und es tritt hierbei ein Punkt ein, wo eine verdünnte Essigsäure $= HO, AcO^3 + 9$ aq. entsteht, die dasselbe spec. Gew. 1,063 wie das reine Essigsäurehydrat besitzt, obgleich sie nur 53 bis 54 Procente des letztern enthält. (Die Reactionen und die Prüfung der Essigsäure, sowie auch des Essigs siehe im analytischen Anhange.)

Ansichten über die Constitution: Die gewöhnliche Ansicht über die Constitution der Essigsäure ist die, dass dieser Säure ein eigenthümliches Radical, das sogenannte Acetyl $= C^4H^3$ zu Grunde liege, welches sich dann mit drei Atomen Sauerstoff zu Essigsäure vereinige, und sowohl mit Sauerstoff als mit den übrigen Combustoren andere bestimmte Verbindungen bilden könne (siehe im Anhange zur Essigsäure). Nach *Löwig* ist jedoch das Acetyl kein einfaches, sondern wieder ein zusammengesetztes Radical, bestehend aus dem activen Theile, dem Formyl $= C^2H$, verbunden mit dem sogenannten Componenten C^2H^2 also $= C^2H^2, C^2H$. (Siehe hierüber Einleitung S. 18.) Mehrere Chemiker halten die Essigsäure für eine aus Methyl mit Oxalsäure gepaarte Säure $= HO, C^2H^3 + C^2O^3 =$ Methyloxalsäurehydrat, wofür besonders einige Zersetzungen derselben sprechen.

Anwendung: Das reine Essigsäurehydrat ist als Acetum glaciale, Eisessig, officinell und dient besonders zur Auflösung vieler ätherischen Oele und deshalb zur Darstellung der sogenannten Riechmittel. Eine verdünntere Säure von 0,4 spec. Gew. ist der officinelle Acetum concentratum, eine angenehm sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, von welcher 1 Unze 6 Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron sättigen soll. In der Chemie dient die Essigsäure theils zur Darstellung vieler chemischen Präparate,

theils in der analytischen Chemie als Reagens. Der Essig, welcher nur bei 2—3 Procente reines Essigsäurehydrat und sonst alle die Bestandtheile der weingeistigen Flüssigkeit, die zu seiner Darstellung angewandt wurde, enthält, ist wie bekannt ein unentbehrliches Gewürze.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird der Dampf des Essigsäurehydrates durch eine weiss-glühende Röhre geleitet, so findet eine Zersetzung zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoff statt; wird aber der Dampf nur durch eine schwach glühende Röhre geleitet, so bilden sich Kohlensäuregas, Wasser und ein neuer Körper, das **Aceton** oder **Oenylalkohol** $= C^3H^3O$ oder $= C^6H^6O^2$; denn $2(HO + C^4H^3O^3) = 2HO, 2CO^2$ und $C^6H^6O^2$. Das Aceton bildet sich besonders auch bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze, sowie auch bei der trockenen Destillafion des Holzes, der Citronsäure, des Zuckers und der Stärke, wenn diese innig mit gebranntem Kalk gemengt sind u. s. w. Das reine Aceton ist eine farblose, eigenthümlich angenehm aromatisch riechende, brennend kampherartig schmeckende, leicht und mit hellleuchtender Flamme brennende, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse sich mischende Flüssigkeit, welche bei 55°,6 siedet und ohne Zersetzung destillirt und deren spec. Gew. = 0,7921 ist. Das Aceton wird beim Behandeln mit saurem chromsaurem Kali wieder zu Essigsäure oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es nach *Kane* beim Erhitzen unter Explosion zersetzt, in der Kälte bilden sich zwei neue Körper, das **Mesitylid-Aldehyd** $= C^6H^4O^2$ und das **salpetrigsaure Ptelicyloxyd** $= C^6H^5O + NO^3$. Bei Behandlung mit Chlorgas verwandelt sich das Aceton in **Mesityl-Chloral** $= C^6H^4O^2, Cl^2$. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Aceton zersetzt und ein farbloses flüssiges Product, das **Mesityloxyd** $= C^6H^5O$ gebildet. Destillirt man Aceton bei mässiger Wärme mit dem halben Volumen von Schwefelsäure, so erhält man das **Mesitylen** oder *Mesitol* $= C^{18}H^{12}$, eine leichte, schwach nach Knoblauch riechende, farblose, bei 155° siedende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in das **Binitromesitol** $= C^{18}H^{10}, 2(NO^4)$ übergeht. Dieses krystallisirt in feinen Nadeln und verwandelt sich beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in eine organische Basis, in das **Nitromesidin** $= C^{18}H^{12}, (NO^4)N$, welches in langen goldgelben, bei 100° schmelzenden, flüchtigen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Mesitol mit rauchender Salpetersäure, so geht es in **Trinitromesitol** $= C^{18}H^9, 3(NO^4)$, eine durchdringend süss riechende und schmeckende Flüssigkeit, über.

Durch Kali wird das Aceton vollständig zersetzt. Wird in Aceton Chlorwasserstoffgas geleitet, so bildet sich **Mesitylchlorid** $= C^6H^5Cl$. Wird nach *Zeise* Aceton mit Phosphor längere Zeit erhitzt, so entstehen eigenthümliche phosphorhaltige Producte, wie *Acephossäure*, *Phosphacetsäure* und *Acephosgensäure*. Wird Aceton mit Ammoniak gesättigt und in der erhaltenen Flüssigkeit Schwefel aufgelöst, so bilden sich nach *Zeise* eigenthümliche schwefelhaltige Producte, wie *Thakceton*, *Akcethin*, *Therythrin* u. s. w.

Die Constitution des reinen Acetons ist noch nicht ganz bestimmt ermittelt. Man kann das Aceton als das Oxydhydrat eines Radicals C^6H^5 betrachten $= (C^6H^5)O + HO$. Nach *Hlasiwetz* giebt Aceton mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff ebenfalls eigenthümliche Substanzen.

Wird der Dampf des Essigsäurehydrates durch eine roth glühende mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre geleitet, so bleibt der grösste Theil der Essigsäure nach *Berthelot* unzersetzt, zugleich bilden sich aber: *Naphtalin*, *Phenol*, *Benzol*, *Aceton*, ferner eine besondere feste, gelblich weisse und eine feste bräunlich rothe, nach Moschus riechende Substanz.

In der wässerigen Auflösung zersetzt sich die Essigsäure nur dann, wenn sie mit andern organischen Substanzen, wie z. B. im Essig, verunreinigt ist, wodurch eine Schimmelbildung (*Essigmutter*) veranlasst und die Essigsäure dabei zerstört wird.

Wird Essigsäure mit oxydirenden Substanzen, mit Salpetersäure, Jodsäure, einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. behandelt, so zersetzt sie sich zu *Ameisensäure*.

Die Essigsäure im galvanischen Strome wird nach *Kolbe* zu *Methyl*, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt.

Wird in reines Essigsäurehydrat der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure geleitet, so erhält man eine weisse, krystallisirbare, an der Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Substanz, die sogenannte **Sulfessigsäure, Essigschwefelsäure** $= 2HO + C^4H^2O^3 + S^2O^5 = 2HO, (C^4H^2, SO^2) + SO^3$, welche zwei Aequivalente Basis sättigt.

Lässt man auf Essigsäurehydrat im Schatten Chlorgas einwirken, so bildet sich eine farblose, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die sogenannte **Bichloracetylsäure** $= HO, C^4HCl^2, O^3$, und wird diese mit Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes behandelt, so bildet sich unter Entziehung alles im Acetyl enthaltenen Wasserstoffes neben Oxalsäure eine in grossen rhomboëdrischen Krystallen erscheinende Substanz, die sogenannte **Chloroxalsäure** oder **Chloressigsäure** $= (C^4Cl^3)O^3$. Diese riecht schwach sauer, schmeckt sehr scharf und zugleich bitter, schmilzt bei 46°, siedet bei 195° und verwandelt sich in einen sehr zum Husten reizenden stechenden Dampf. Sie wirkt sehr ätzend, ihr spec. Gew. ist $= 1{,}637$. Sie sättigt 1 Aeq. Basis und bildet damit die chloressigsauren Salze, von denen das Ammoniaksalz $= H^3N, HO, (C^4Cl^3)O^3$ dadurch interessant ist, dass es bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure unter Ausscheiden von 4 Aeq. Wasser ein flüssiges, bei 81° siedendes Destillat von 1,44 spec. Gew., das sogenannte **Stickstoffchloracetyl** $= C^4Cl^3N$, liefert.

Verbindungen: Die Essigsäure ist eine der stärksten Säuren und bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Verbindungen, von welchen mehrere eine theils wichtige chemische, medicinische oder auch pharmaceutische Anwendung besitzen. Dass die essigsauren Salze bei der trockenen Destillation Aceton entwickeln, ist schon oben (S. 165) mitgetheilt worden. Werden

die essigsauren Salze mit arseniger Säure innig gemengt und der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich *Kakodyloxyd* (siehe unten bei den organischen Basen). Von den essigsauren Salzen sind folgende erwähnungswerth:

Essigsaures Kali. Die Essigsäure bildet zwei verschiedene Verbindungen mit dem Kali:

1. Das neutrale essigsaure Kali $= KO, AcO^3$ wird durch Sättigen von Essigsäure mit kohlensaurem Kali dargestellt; es ist äusserst leicht in Wasser auflöslich, zerfliesst rasch an der Luft und wird beim Eindampfen nur in feinen weissen Krystallblättchen erhalten. In höherer Temperatur schmilzt es und erträgt hohe Hitze ohne Zersetzung; es ist als *Kali aceticum, Terra foliata tartari,* officinell.

2. Das zweifach essigsaure Kali $= KO, \widehat{HO}, 2AcO^3$ ist ein in Wasser ebenfalls leicht lösliches krystallisirbares Salz.

Essigsaures Natron $= NaO, AcO^3 + 6 aq.$ Dieses Salz wird häufig im Grossen dargestellt, da es sich am besten zur Darstellung der Essigsäure eignet und leicht rein erhalten werden kann. Es krystallisirt leicht in säulenförmigen Krystallen, verwittert an der Luft, ist in Wasser leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen und verliert alles Krystallwasser; in höherer Temperatur schmilzt das gebildete wasserfreie Salz zu einer öligen Flüssigkeit, welche erst bei 315° anfängt sich zu zerlegen. Früher war das Salz als *Terra foliata tartari crystallisata* officinell.

Essigsaure Baryterde $= BaO, AcO^3$ krystallisirt leicht, schmeckt unangenehm, ist in Wasser löslich und liefert bei der trockenen Destillation besonders viel Aceton.

Essigsaure Kalkerde $= CaO, AcO^3$ ist ebenfalls leicht krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich und liefert bei der trockenen Destillation auch viel Aceton.

Essigsaure Alaunerde $= Al^2O^3, 3AcO^3$ ist ein gummiartiges, zerfliessliches, leicht lösliches Salz, welches in der Kattundruckerei als Beitzmittel, jedoch dann vermengt mit essigsaurem Kali, angewandt wird, indem man es zu diesem Zwecke durch Fällen von Alaun mit essigsaurem Bleioxyd darstellt, wobei in der Lösung ein Gemenge von essigsaurem Kali und essigsaurer Thonerde bleiben, während sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet.

Essigsaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3 + 3AcO^3$ ist eine rothbraune, zerfliessliche, nach Essigsäure riechende Masse, welche durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhalten und deren Lösung als *Liquor ferri acetici* officinell ist.

Essigsaures Zinkoxyd = ZnO, AcO^3 krystallisirt in weissen, fettglänzenden, regelmässigen sechsseitigen Blättchen und Tafeln, ist leicht in Wasser löslich und wird zuweilen medicinisch angewandt.

Essigsaures Bleioxyd. Die Essigsäure bildet mit dem Bleioxyd verschiedene Verbindungen:

1. Das neutrale essigsaure Bleioxyd = $PbO, AcO^3 + 3$ aq., **Bleizucker, Saccharum Saturni.** Dieses wichtigste Salz der Essigsäure wird stets im Grossen gewonnen und zwar gewöhnlich dadurch, dass man feinzerriebene Bleiglätte in Essigsäure auflöst oder dass man Bleiplatten unter Luftzutritt längere Zeit mit Essigsäure in Berührung bringt. Aus der Lösung krystallisirt der Bleizucker in langen, wasserhellen, vierseitigen, am Ende durch zwei Flächen zugespitzten Säulen mit 3 Aeq. Krystallwasser; an der Luft verwittert es etwas und die Krystalle werden trübe und weiss. In Wasser ist der Bleizucker sehr leicht, in Weingeist weniger leicht auflöslich, er ertheilt der wässerigen Auflösung einen widerlich süssen, hintennach metallischen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert dasselbe vollkommen und verwandelt sich in eine weisse Masse und in stärkerer Hitze zersetzt er sich mit Hinterlassung eines Gemenges von Kohle und metallischem Blei. Wird nach *Löwig* und *Schweizer* ein inniges Gemenge von 2 Thln. wasserfreiem Bleizucker und 1 Thl. Berlinerblau der trockenen Destillation unterworfen, so entweicht neben Kohlenoxyd und Kohlensäuregas eine ätherisch riechende Flüssigkeit und es bleibt ein Pyrophor zurück, der sich sogleich entzündet, sobald er mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Wird essigsaures Bleioxyd auf 280° erhitzt, so entweichen Kohlensäure und Aceton und es bleibt

2. Zweidrittel essigsaures Bleioxyd = $3PbO, 2AcO^3$ als blätterig krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

3. Drittel-essigsaures Bleioxyd = $3PbO, AcO^3$, **Bleiessig, Acetum plumbicum,** wird erhalten durch Digestion

von 3 Thln. Bleizucker, 1 Thl. frisch ausgeglühtem fein gepulvertem Bleioxyd und 10 Thln. Wasser in einer verschliessbaren Flasche. Die hierbei entstehende Lösung enthält den Bleiessig gelöst und lässt sich zu einer spröden, gummiartigen, schwer krystallisirbaren Masse eindampfen. Mit gewöhnlichem Brunnenwasser versetzt, wird die Lösung milchig, indem durch die in dem Brunnenwasser enthaltene Kohlensäure und die zuweilen darin vorkommenden schwefelsauren Salze kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd ausgeschieden werden. Eine solche Flüssigkeit ist die officinelle *Aqua Goulardi.*

4. Viertel-essigsaures Bleioxyd $= 4PbO, AcO^3$ ist in Wasser beinahe unlöslich und wird durch Digestion von essigsaurem Bleioxyd mit viel Bleioxyd erhalten. Gewöhnlich betrachtet man dieses Salz als sechstelbasisches $= 6PbO, AcO^3$.

Essigsaures Kupferoxyd. Auch mit Kupferoxyd bildet die Essigsäure verschiedene Salze:

1. Neutrales essigsaures Kupferoxyd $= CuO, AcO^3 + aq.$ Wird durch Auflösen des käuflichen Grünspahnes in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in grossen rhombischen, schönen blaugrünen Krystallen, welche sich leicht in Wasser auflösen.

2. Basisches essigsaures Kupferoxyd. Das Kupferoxyd scheint mit der Essigsäure verschiedene basische Salze bilden zu können, welche sich alle als Verbindungen von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser betrachten lassen. Diese basischen Salze werden fabrikmässig dargestellt und unter dem bekannten Namen **Grünspahn, Aerugo,** in den Handel gebracht. Der Grünspahn wird besonders im südlichen Frankreich, in Montpellier u. s. w., auf die Weise dargestellt, dass man Weintrestern mit saurem Wein tränkt, mit Kupferplatten zusammenschichtet und bei Zutritt der Luft gähren lässt, wobei die Kupferplatten sich in Zeit von 14 Tagen mit einer ziemlich dicken Schichte von Grünspahn bedecken, der abgekratzt wird. Der auf diese Weise gewonnene französische Grünspahn ist gewöhnlich $= [CuO, HO] + 2[CuO, AcO^3] + 5\ aq.$ In England gewinnt man den Grünspahn durch Zusammenschichten von Kupferplatten mit in Essig einge-

tauchten wollenen Tüchern. Der englische Grünspahn ist gewöhnlich $= 2[CuO, HO] + [CuO, AcO^3]$ oder $= [CuO, HO] + [CuO, AcO^3] + 5$ aq. oder er ist ein Gemenge dieser beiden Salze. Der Grünspahn ist ein heftiges Gift; er wird besonders zur Darstellung mehrerer grüner Farben benutzt, so erhält man durch Eintragen von fein zerriebenem Grünspahn in eine siedende Auflösung von arseniger Säure das bekannte **Schweinfurthergrün**, welches eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd ist und seiner ausgezeichnet schönen, lebhaft grünen Farbe wegen doch, trotz seiner Giftigkeit, zur Herstellung grüner Tapeten benutzt wird.

Essigsaures Silberoxyd $= AgO, AcO^3$ ist weiss und in Wasser schwer löslich und wird in der Photographie benutzt.

Essigsaures Quecksilberoxyd $= HgO, AcO^3$ ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz, das mit Ammoniak eine eigenthümliche, sehr schön krystallisirende Verbindung $= H^3N, \widehat{HO}, HgO + AcO^3$ bildet, welche erhalten wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammoniak.

Essigsäure und Ammoniak bilden zusammen verschiedene Verbindungen:

1. Neutrales essigsaures Ammoniak $= H^3N, \widehat{HO}, AcO^3$ ist beinahe nur in der wässerigen Auflösung bekannt und in solcher unter dem Namen *Spiritus Mindereri* officinell; dampft man die Lösung desselben ein, so entweicht die Hälfte des Ammoniaks und man erhält

2. Zweifach essigsaures Ammoniak $= (H^3N, \widehat{HO}), HO + 2AcO^3$, welches in strahligen, bei 76° schmelzenden und bei 120° ohne Zersetzung sublimirenden Krystallen erhalten wird, die bei der trockenen Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure ein wasserhelles flüssiges, bei 77° siedendes Destillat, das sogenannte **Stickstoffacetyl** oder **Acetonitryl** $= (C^4H^3)N$ (nach Andern Cyanmethyl $= C^2H^3 + C^2N$), liefern. Wird diese Flüssigkeit mit wässerigem Kali behandelt, so entweicht Ammoniak und es entsteht essigsaures Kali. Lässt man aber reines Kalium darauf einwirken, so bilden sich Cyankalium und Methyl.

Anhang zur Essigsäure:

Das Radical der Essigsäure kann mit Sauerstoff noch andere Verbindungen bilden, es kann sich auch mit den übrigen Combustoren vereinigen, welche Verbindungen hier anhänglich mitgetheilt sind:

1. *Acetyloxydhydrat, Aldehyd* $= C^4,H^4O^2 = HO,AcO$, *Acetaldehyd.*

Bildung, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Aldehyd kann sich aus dem Alkohol unter ähnlichen Verhältnissen bilden wie die Essigsäure, nur dass weniger Sauerstoff hinzutritt. Es scheint die Bildung von Aldehyd übrigens bei der Essiggährung stets der Bildung der Essigsäure voranzugehen. Das Aldehyd findet sich häufig auch unter den Producten der trockenen Destillation; so entsteht es in grosser Menge bei der trockenen Destillation der Milchsäure, besonders aber bei der trockenen Destillation der milchsauren Salze mit Braunstein und Schwefelsäure, ebenso auch bei der trockenen Destillation der sogenannten Proteinsubstanzen mit Braunstein und Schwefelsäure. Zu seiner Reindarstellung soll man ein Gemenge von 4 Thln. 80procentigem Alkohol, 6 Thln. englischer Schwefelsäure, 6 Thln. Braunstein und 4 Thln. Wasser so lange destilliren, bis das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren. Hierbei muss die Vorlage durch Eis und Kochsalz abgekühlt werden. Das erhaltene Destillat wird durch Chlorcalcium entwässert und von Neuem destillirt, wobei ein Gemenge von Alkohol, Aether, Essigäther etc. und Aldehyd erhalten wird. Dieses mischt man mit 2 Thln. Aether und leitet in die ätherische Auflösung bis zur Sättigung trockenes Ammoniakgas, wobei sich Aldehyd-Ammoniak (siehe unten) bildet, das sich in schönen Krystallen ausscheidet. Diese werden endlich wieder mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das Destillat in einer sehr gut abgekühlten Vorlage aufgefangen und durch Chlorcalcium entwässert, wobei das reine Aldehyd erhalten wird.

Das reine Aldehyd erscheint als eine farblose, sehr leicht bewegliche, nach *Pierre* bei 22° siedende, äusserst erstickend und die Kehle zusammenschnürend riechende Flüssigkeit von 0,8055 spec. Gew. Das Aldehyd ist leicht entzündlich, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse und löst leicht Schwefel, Phosphor und Jod auf.

Umsetzungen, Zersetzungen und Verbindungen: Das Acetaldehyd absorbirt aus der Luft allmälig Sauerstoff und geht in Essigsäure über, auch durch Salpetersäure, Platin und andere oxydirende Körper wird es leicht in Essigsäure verwandelt. Lässt man Aldehyd in gut verschlossenen Gefässen längere Zeit stehen, so verwandelt sich ein Theil in lebhaft glänzende, farblose, lange Krystalle, in das sogenannte **Metaldehyd** $= C^{12}H^{12}O^{6}$, welches mit dem Aldehyd polymer ist, weder Geruch noch Geschmack besitzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und sich bei 120° ohne zu schmelzen sublimiren lässt. Die neben den Krystallen des Metaldehyds noch befindliche Flüssigkeit erstarrt auch noch bei niedriger Temperatur zu weissen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen, dem **Elaldehyd**, welche schon bei 2° schmelzen, sich bei 94° verflüchtigen und wie das Metaldehyd zusammengesetzt sind.

Wird Aldehyd mit Kalilauge erwärmt, so scheidet sich bald eine orangegelbe Substanz, das sogenannte **Aldehydharz**, aus.

Leitet man nach *Weidenbusch* in eine Mischung von Aldehyd und Wasser einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas, so setzt sich ein dickflüssiges, stinkend knoblauchartig riechendes, wasserhelles Oel $= C^{12}H^{13}S^{7}$ ab, welches ein spec. Gew. von 1,134 besitzt, beim Erhitzen bei 180°, jedoch unter Zersetzung, zu sieden beginnt und durch Schwefelsäure unter starker Schwefelwasserstoffgasentwicklung und Ausscheidung einer festen krystallinischen Substanz zersetzt wird; diese Substanz, sogenanntes **Acetylmercaptan** $= C^{4}H^{4}S^{2}$ krystallisirt in blendend weissen, glänzenden Nadeln von unangenehmem knoblauchartigem Geruch. Bei 45° sublimirt diese Verbindung ohne Zersetzung. Nach *Löwig* muss ihre Formel verdreifacht werden und sie kann dann als **Sulfometaldehyd** $= C^{12}H^{12}S^{6}$ betrachtet werden.

Wird das Aldehyd mit Chlor und Brom zusammengebracht, so bilden sich *Chloral* und *Bromal* (siehe Zersetzung des Alkohols durch Chlor).

Das Aldehyd ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit Ammoniak eine in spitzen Rhomboëdern krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Aether unlösliche Verbindung bildet, das **Aldehyd-Ammoniak** $= H^{3}N, \widehat{HO}, AcO$. Dasselbe ist farblos, leicht entzündlich, bei 70—80° schmelzbar, bei 100° ohne Zersetzung flüchtig. Durch das Licht wird es allmälig zersetzt und gelb gefärbt. Leitet man in eine weingeistige Lösung von Aldehyd-Ammoniak schwefligsaures Gas, so entsteht in der Kälte ein gelber krystallinischer, eigenthümlich schmeckender Körper, das **schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak** $= (H^{3}N, HO, AcO) + 2SO^{2}$, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Taurin (siehe dieses) besitzt. — Wird Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure versetzt und die Lösung mit Salzsäure verdunstet, so bilden sich nach *Strecker* Salmiak und salzsaures Alanin. Man behandelt dieses Gemenge mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin sich nur der Salmiak löst, während das salzsaure Alanin ungelöst bleibt und dann in reiner alkoholischer Lösung durch Kochen mit Bleioxydhydrat zersetzt wird, wobei sich unter Ausscheidung von Chlorblei reines **Alanin** in der klaren Lösung befindet und aus dieser in prismatischen,

büschelförmig vereinigten, harten, farblosen, glänzenden Krystallen erhalten wird. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether unlöslich. Der wässerigen Lösung ertheilt es einen süssen Geschmack; das Alanin ist $= C^6H^7NO^4$ und es ist besonders dadurch interessant, dass es durch salpetrige Säure in Milchsäure übergeführt wird (siehe S. 133). Das Alanin sublimirt ohne Zersetzung bei 200°. Es kann sich sowohl mit Säuren als mit Basen vereinigen. In manchen Verhältnissen kommt es mit dem Leucin und Glycocoll (siehe diese) überein. — Leitet man in eine wässerige Auflösung von Aldehyd-Ammoniak Schwefelwasserstoffgas, so erhält man Krystalle einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Verbindung, dem **Thialdin** $= H^3N + C^{12}H^{10}S^4$. Das Thialdin krystallisirt in grossen farblosen, glänzenden, eigenthümlich etwas unangenehm aromatisch riechenden, bei 43° schmelzenden, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser wenig löslichen Krystallen. Es kann sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigen. Aldehyd-Ammoniak mit Selenwasserstoffgas liefert ein analoges **Selenaldin**. Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff giebt glänzende weisse Krystalle von **Carbothialdin** $= H^3N + C^5H^2S^2$. Dieses ist leicht löslich in heissem Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser und kaltem Aether und zerfällt beim Kochen mit Salzsäure zu Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd.

Wird reines Aldehyd mit Kalium zusammengebracht, so soll sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine weisse, in Wasser lösliche Substanz, das **Acetyloxyd-Kali** $= KO + AcO$ bilden.

2. *Acetylige Säure, Lampensäure, Aldehydsäure* $= C^4H^4O^3 = HO, AcO^2$.

Diese noch nicht bestimmt nachgewiesene Substanz bildet sich besonders in Verbindung mit Silberoxyd, wenn man Silberoxyd mit Aldehyd und Wasser erwärmt, wobei metallisches Silber ausgeschieden wird, während in der Auflösung acetyligsaures Silberoxyd $= AgO, AcO^2$ enthalten sein soll. Auch bei der sogenannten Lampe ohne Flamme (wo Aether oder starker Alkohol in einer Lampe mit Platinspirale verbrennt) soll sich diese Säure bilden.

3. *Chloracetyl* $= C^4H^3Cl^3 = AcCl^3$.

Diese Verbindung wird nur als Zersetzungsproduct des Chloraethyl durch Chlorgas erhalten und ebenso bilden sich hierbei noch eine grosse Reihe von chlor- und sauerstoffhaltigen Zersetzungsproducten, in welchen man das Radical Acetyl annehmen kann. (Siehe hierüber Zersetzungen des Aethyloxydes,

des essigsauren Aethyloxydes, des ameisensauren Aethyloxydes, des Chloräthyls etc. durch Chlorgas.)

3. Metacetonsäure, Propionsäure $= C^6H^5O^3 = PrO^3$.

Aequivalent = 65.

Bildung, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Diese Säure ist von *Gottlieb* entdeckt und besonders in der neuesten Zeit näher untersucht worden. Sie bildet sich beim Behandeln von Zucker mit ganz concentrirter Kalilauge, durch Oxydation des sogenannten Metacetons (siehe unten), beim Behandeln der Proteinsubstanzen, mehrerer ätherischen Oele u. s. w. mit Oxydationsmitteln, bei der Gährung der Weizenkleie und besonders auch bei der Zersetzung von Cyanäthyl mit einer weingeistigen Lösung von Kali, auf welcher letzteren Bildungsweise eine sehr leichte Darstellungsmethode beruht, indem man das Cyanäthyl so lange mit der Kalilösung kocht, als noch Ammoniakgas entweicht. Der Rückstand ist propionsaures Kali; dieses wird mit Schwefelsäure destillirt, wobei die Propionsäure mit Wasserdämpfen übergeht. Nach *Keller* lässt sie sich in grosser Menge darstellen, wenn man Weizenkleie mit dem zehnfachen Gewichte Wasser von 50—60° zu einem Breie anrührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle mengt und nach Zusatz von gepulverter Kreide an einem warmen Orte der Gährung überlässt, welche schon nach einigen Tagen vollendet ist, indem sich metacetonsaure Kalkerde bildet, die dann durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Die Metacetonsäure, wie sie früher besonders genannt wurde, ist nur im Hydratzustande bekannt als Metacetonsäurehydrat $= HO, PrO^3$. *Malaguti* und *Leblanc* schlugen für diese Säure zuerst den Namen Propionsäure vor, weil sie von den Säuren, die der Reihe der Ameisensäure angehören, die erste ist, welche schon den Charakter einer fetten Säure zeigt, indem sie sich aus ihrer Lösung in Form einer Oelschichte abscheidet und mit den Alkalien fettig anzufühlende Salze giebt. *Nöllner* hatte beobachtet, dass bei der Gährung einer concentrirten Lösung von Weinstein eine eigenthümliche Säure entstehe, welche er Pseudoessig-

säure und *Nicklès* Butteressigsäure nannte, welche aber nur Propionsäure ist. Die Propionsäure ist eine ölige, stark sauer schmeckende, eigenthümlich der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur erstarrt; in Wasser ist sie leicht und in grosser Menge auflöslich, setzt man aber zu dieser Lösung Chlorcalcium, so scheidet sie sich auf der Oberfläche als ölige farblose Flüssigkeit aus. Sie siedet schon bei 140° und lässt sich leicht destilliren.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der Dampf der Metacetonsäure zersetzt sich, wenn er durch eine glühende Röhre geleitet wird.

Verbindungen: Die Metacetonsäure bildet mit den Metalloxyden die metacetonsauren Salze. Diese sind in Wasser auflöslich, krystallisiren sehr schwer und die meisten lassen sich nur zu gummiartigen Massen eindampfen.

Wichtig ist der *propionsaure Baryt* $= BaO, PrO^3 + 9 aq.$, eine gummiartige Masse, welche sich beim Erwärmen blumenkohlartig aufbläht und das Krystallwasser verliert. Bei der trockenen Destillation liefert sie aber nach *Morley* das dem Aceton der Essigsäure entsprechende **Propion** oder **ächte Metaceton** $= C^5H^5O$ oder $= C^{10}H^{10}O^2$. Dieses ist eine farblose, leicht entzündliche, mit blassblauer Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 100° siedet, leichter als Wasser ist und auf demselben schwimmt, ohne sich damit zu mischen. Mit Alkohol und Aether mischt sich dagegen das Propion in jedem Verhältnisse. Wird es mit rauchender oder kochender Salpetersäure behandelt, so oxydirt es sich unter Entwicklung vieler rother Dämpfe wieder zu Metacetonsäure. Nach *Fremy* entsteht bei der trockenen Destillation des Zuckers mit Kalk neben Aceton ein eigenthümliches Product $= C^6H^5O$, welches auch *Metaceton* genannt wurde (siehe hierüber Zersetzungen des Zuckers).

Das *propionsaure Silberoxyd* $= AgO, PrO^3$ ist weiss und krystallinisch.

Das *propionsaure Ammoniak* $= H^3N, \widehat{HO}, PrO^3$ giebt bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure eine farblose, bei 80° siedende Flüssigkeit von 0,7889 spec. Gew., das sogenannte **Stickstoffpropionyl** $= C^6H^5, N$ (oder **Cyanäthyl** $= C^4H^5 + C^2N$, siehe dieses).

Anhang zur Propionsäure:

Nimmt man in dieser Säure ein Radical an, welches man als C^6H^5 zusammengesetzt betrachtet und Propionyl nennt, so kennt man noch eine niedrigere Verbindung dieses Radicales mit Sauerstoff, das

Propionyloxydhydrat, Propaldehyd $= HO, C^6H^5O = C^6H^6O^2$;

doch ist diese Verbindung noch nicht ganz bestimmt bestätigt. Dieses sogenannte Aldehyd der Propionsäure entsteht nach *Guckelberger* besonders bei der Destillation von Casein, nach *Keller* auch von Albumin mit Braunstein und Schwefelsäure. Es ist eine farblose, ätherisch riechende, zwischen 55—60° siedende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gew. Es ist jedoch nicht im Stande wie die andern Aldehyde Silberoxyd zu reduciren, auch mit Ammoniak konnte keine Verbindung erhalten werden; dagegen soll es nach *Guckelberger* durch Platinmohr zu Propionsäure oxydirt werden, was *Keller* nicht bestätigt fand. Es ist deshalb die Aldehydnatur dieses Körpers noch sehr zweifelhaft.

4. Buttersäure, Butyrylsäure $= C^8H^7O^3 = BuO^3$.

Aequivalent = 79.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Buttersäure findet sich schon fertig gebildet in der Frucht von *Ceratonia Siliqua*, dem sogenannten Johannisbrode, ferner in alten Früchten des Seifenbaumes, *Sapindus Saponaria*, und in den Tamarinden, besonders in *Tamarindus indica*. Die Buttersäure ist ferner, gebunden an Glycyloxyd (siehe dieses), ein Bestandtheil der gewöhnlichen Butter, auch in dem Magensafte, im Harn, im Schweisse und in vielen anderen Absonderungen wird sie theils constant, theils nur in einzelnen Fällen gefunden. Die Buttersäure bildet sich aber auch künstlich in sehr zahlreichen Fällen; dieselbe ist namentlich ein Product der Gährung, z. B. des Milchzuckers, Rohrzuckers und vieler ähnlicher Körper; sie ist ferner ein primäres Product der Fäulniss von sogenannten Proteinsubstanzen, daher wird sie besonders auch in faulendem stinkendem Käse, faulenden Hülsenfrüchten und faulendem Fleische angetroffen.

Die Buttersäure ist endlich auch ein Product der Oxydation und trockenen Destillation; so entsteht sie bei der trockenen Destillation des Tabaks, bei der trockenen Destillation von Casein, Fibrin oder Albumin mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure u. s. w.

Zu ihrer Darstellung dient am besten die von *Bensch* schon bei der Milchsäure (siehe S. 133) mitgetheilte Vorschrift, nur lässt man das Gemenge länger als 10 Tage bei 35° unter Ersetzung des verdampfenden Wassers stehen, wobei das erst breiartige Gemenge wieder dünnflüssiger wird und die erst gebildete Milchsäure in 5—6 Wochen vollständig in Buttersäure übergeht. Das hierbei erhaltene Gemenge wird mit einer Auflösung von 8 Pfund krystallisirter Soda versetzt, die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen kohlensauren Kalk abfiltrirt, ausgewaschen, die abfiltrirten Flüssigkeiten, welche nun buttersaures Natron enthalten, bis zu 10 Pfund Gewicht eingedampft und zu der syrupdicken Lösung vorsichtig $5^1/_2$ Pfund Schwefelsäure, welche vorher mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden war, zugesetzt, wobei sich auf der Oberfläche des Gemenges unreine Buttersäure als dunkelgefärbtes Oel abscheidet, während zugleich in der Lösung schwefelsaures Natron gebildet worden ist. Die ölige Schichte der Buttersäure wird abgenommen und die darunter befindliche wässerige Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft und aus dem gebildeten buttersauren Natron durch Schwefelsäure wieder rohe Buttersäure ausgeschieden; die sämmtliche hierbei erhaltene rohe Buttersäure wird nun zu je einem Pfunde mit einer Unze Schwefelsäure versetzt und destillirt, das Destillat zur Trennung von der Essigsäure mit Chlorcalcium gesättigt und abermals destillirt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Buttersäure kennt man bis jetzt nur im Hydratzustande = HO, BuO^3. Sie ist eine leicht bewegliche, farblose, äusserst stechend und unangenehm nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gew. Sie wirkt in ihrem concentrirtesten Zustande sehr ätzend und giftig und erzeugt sogleich auf der Zunge einen weissen Fleck. Selbst bei —20° erstarrt sie noch nicht. Sie siedet bei 164° und verwandelt sich hierbei in einen farblosen, leicht entzündlichen, mit hellleuchtender blauer Flamme brennenden Dampf. Mit Wasser,

Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältnisse mischbar. Reactionen der Buttersäure siehe im analytischen Anhange.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Buttersäure zersetzt sich, wenn ihr Dampf durch eine glühende Röhre geleitet wird und bildet verschiedene Producte. In der wässerigen Lösung hält sie sich lange Zeit unverändert.

Wird die Buttersäure längere Zeit unter Mitwirkung des Sonnenlichtes mit Chlor in Berührung gebracht, so bildet sich neben Oxalsäure zuerst eine farblose, zähe, nach Buttersäure riechende, in Wasser untersinkende, in Weingeist lösliche, sauer reagirende Flüssigkeit, die sogenannte **Bichlorbuttersäure** $= HO, C^8H^5Cl^2, O^3$, welche mit den Basen Salze bildet und, wenn sie noch längere Zeit im directen Sonnenlichte mit Chlorgas behandelt wird, endlich in eine schön krystallisirende, farblose, in Wasser unlösliche, dagegen in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, in die **Quadrichlorbuttersäure** $= HO, C^8H^3Cl^4, O^3$ übergeht.

Verbindungen: Die Buttersäure bildet als starke Säure die buttersauren Salze, welche besonders im feuchten Zustande einen schwachen Geruch nach der Säure besitzen, in Wasser leicht löslich und krystallisirbar sind und bei der trockenen Destillation zersetzt werden. — Der *buttersaure Baryt* $=$ $BaO, BuO^3 + 4$ aq. krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich, auf eine Wasseroberfläche geworfen, in kreisende Bewegung setzen, eine Eigenschaft, welche die meisten buttersauren Salze zeigen; der *buttersaure Kalk* $= CaO, BuO^3$ $+ x$ aq. ist eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, die in kaltem Wasser leicht, in siedendem unlöslich ist. Diese beiden Salze sind besonders deshalb von Wichtigkeit, weil sie sich bei ihrer trockenen Destillation zersetzen und ein Destillat liefern, was aus zwei eigenthümlichen Substanzen besteht, aus dem sogenannten *Butyral* (siehe Anhang zur Buttersäure) und aus dem sogenannten **Butyron** $= C^7H^7O$ oder $= C^{14}H^{14}O^2$. Dieses ist eine farblose, eigenthümlich aromatisch riechende, brennend schmeckende, leicht entzündliche, mit russender Flamme brennende, in Wasser unlösliche, dagegen leicht mit Alkohol sich mischende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt, bei 144° siedet und ein spec. Gew. $= 0{,}83$ besitzt. Durch Salpetersäure wird das Butyron oxydirt und bei der Destillation mit Chlorphosphor bildet sich eine wasserhelle, farblose, penetrant riechende Flüssigkeit, das sogenannte **Chlorbutyron** $= C^{14}H^{13}Cl$, welches in Wasser unlöslich und leichter als dasselbe ist.

Erwärmt man ein Gemenge von gleichem Volumen Butyron und Salpetersäure gelinde zusammen, so erhält man eine ölige, aromatisch riechende, süss schmeckende, entzündliche Flüssigkeit, die **Nitrometacetonsäure** $= HO, C^6H^4(NO^4)O^3$, welche besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass sie mit den Basen in der Hitze verpuffende Salze bildet. Ihre Verbindung mit Ammoniak lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, explodirt aber, wenn sie mehrere Tage aufbewahrt wird, von selbst.

Buttersaures Bleioxyd $= PbO, BuO^3$ ist leicht löslich und krystallisirbar; bei Digestion der Lösung dieses Salzes mit feingeriebenem Bleioxyd bildet sich ein basisches Salz $= 3PbO, BuO^3$.

Buttersaures Ammoniak $= H^3N, \widehat{HO}, BuO^3$ mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, giebt eine wasserhelle, ölige, angenehm riechende, bei 118° siedende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gew. als Destillat, das sogenannte **Stickstoffbutyryl** $= C^8H^7, N$ (oder auch **Cyanpropyl** $= C^6H^7 + C^2N$). Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt dieses unter Ammoniakentwicklung in buttersaures Kali.

Anhang zur Buttersäure:

Das Radical der Buttersäure kann $= C^8H^7$ betrachtet werden und man findet, dass dasselbe sich noch mit Sauerstoff in einem anderen Verhältnisse vereinigen kann und wahrscheinlich auch Verbindungen mit Chlor u. s. w. bildet. Zunächst gehört hierher das

Butyryloxydhydrat, Butaldehyd, Butyral
$= HO, C^8H^7O = C^8H^8O^2$.

Dieses entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, neben dem Butyron bei der trockenen Destillation des buttersauren Barytes oder Kalkes. Nach *Guckelberger* entsteht es aber auch bei der Destillation von Casein, Albumin, Fibrin, Leim etc. mit Braunstein und Schwefelsäure. Das sogenannte Aldehyd der Buttersäure ist eine farblose, ätherartig etwas stechend riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen lässt, ein spec. Gew. $= 0,8$ besitzt und bei

68° bis 73° siedet. (Das durch trockene Destillation der buttersauren Salze gewonnene siedet nach *Chancel* erst bei 92° und kann sich mit Ammoniak nicht vereinigen.) Durch oxydirende Stoffe, auch durch Platinmohr wird es leicht in Buttersäure übergeführt. Mit Ammoniak bildet es das **Butaldehyd-Ammoniak** $= H^3N, C^8H^8O^2 + 10$ aq., eine in tafelförmigen, grossen, wasserhellen, in Wasser fast unlöslichen, in Weingeist und Aether leicht löslichen Krystallen erscheinende Verbindung, welche mit Silberlösung erhitzt einen Silberspiegel bildet. Durch Kalilauge wird das Butyral in ein braunes Harz übergeführt.

Wird das Butyral mit Chlorphosphor destillirt, so bildet sich eine flüssige Verbindung, das **Chlorbutyryl** $= C^8H^7Cl$, welches bei 100° siedet.

Lässt man Chlor oder Brom auf Butyral einwirken, so bildet sich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes eine bei 200° siedende Flüssigkeit, das **Bichlorbutyral** $= HO, C^8H^5Cl^2, O$, und dieses wird bei längerer Einwirkung von Chlor in das **Quadrichlorbutyral** $= HO, C^8H^3Cl^4, O$, eine schwere ölige Flüssigkeit, übergeführt.

5. Baldriansäure, Valeriansäure $= C^{10}H^9O^3 = VaO^3$.

Aequivalent = 93.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Baldriansäure findet sich in der Natur in verschiedenen Substanzen schon gebildet vor; so ist sie z. B. neben Baldrianöl in den Wurzeln der verschiedenen Valerianaarten enthalten, doch behauptet *Thirault*, dass sie sich erst durch Oxydation des Baldrianöls bilde; sie findet sich ferner in der Angelicawurzel neben Angelicasäure, auch in der Rinde und den Beeren von *Viburnum opulus;* ferner in dem Fischthran und in dem fetten Oele mehrerer Delphine, besonders in dem Oele von *Delphinus globiceps,* gebunden an Glycyloxyd; auch in dem faulen Käse, dem Limburger Käse u. s. w. ist sie entdeckt worden. Sie bildet sich aber auch künstlich und zwar aus dem sogenannten Amylgeist oder Kartoffelfuselöl (siehe dieses), ganz auf dieselbe Weise durch oxydirende Stoffe, wie die Essigsäure aus dem Weingeist. Nach *Guckelberger* entsteht

sie auch neben Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure bei der Destillation von Proteinsubstanzen mit einem Gemenge von Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure u. s. w.

Früher benutzte man hauptsächlich die Baldrian- oder Angelicawurzeln zur Darstellung der Baldriansäure, indem man dieselben mit Wasser destillirte, das erhaltene saure Destillat mit kohlensaurem Kali sättigte und das gebildete baldriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegte; oder man schied die Baldriansäure aus dem Delphinöl ab, indem man dieses durch Behandeln mit Kalilauge verseifte, das erhaltene Salz durch Weinsäure zersetzte und die ausgeschiedene unreine Baldriansäure durch Destillation reinigte. Jetzt benutzt man hauptsächlich das Kartoffelfuselöl zur Darstellung der Baldriansäure, indem man dieses mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, das erhaltene Destillat, welches baldriansaures Amyloxyd ist, durch Kali zersetzt und das gebildete baldriansaure Kali wieder mit Schwefelsäure destillirt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Baldriansäure erscheint nach *Chiozza* im wasserfreien Zustande als ein farbloses, leicht bewegliches, bei 215° siedendes, angenehm nach Aepfeln riechendes, klares Oel, dessen Dampf besonders die Augen angreift und stark zum Husten reizt. Wird sie lange Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so geht sie allmälig in das Hydrat über (siehe oben S. 150). Das Baldriansäurehydrat $= HO, VaO^3 = C^{10}H^{10}O^4$ erscheint als ölige, farblose, sehr stark saure, äusserst durchdringend nach Baldrian riechende Flüssigkeit, die im concentrirten Zustande ätzend wirkt und auf der Zunge weisse Flecke erzeugt. Sie siedet bei 175° und ihr Dampf lässt sich leicht entzünden und brennt mit heller russender Flamme. Ihr spec. Gew. ist = 0,937. Mit Alkohol und Aether lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen, in Wasser dagegen ist sie schwer löslich, sie kann aber selbst gegen 20 Procent Wasser aufnehmen. 1 Thl. Baldriansäure erfordert 30 Thle. kaltes Wasser. Die aus Delphinöl bereitete Baldriansäure wird auch **Phocensäure, Delphinsäure**, genannt und soll im Wasser etwas leichter löslich sein. Nach *Dumas* und *Stass* bildet die Baldriansäure mit Wasser noch eine zweite, bei 130° siedende Verbindung $= HO, VaO^3 + 2\,aq$. Die Baldriansäure

erzeugt auf Papier in der Wärme verschwindende Fettflecke und wird selbst bei — 20° noch nicht fest. (Einige Reactionen siehe im analytischen Anhange.)

Umsetzungen u. Zersetzungen: Wird nach *Hofmann* der Dampf der Baldriansäure durch eine rothglühende Röhre geleitet, so bilden sich hierbei Kohlensäure, Kohlenoxydgas und eigenthümliche Kohlenwasserstoffgase von der allgemeinen Formel $C^n H^n$. Bringt man diese Kohlenwasserstoffgase mit Bromdampf zusammen, so entsteht eine farblose, bei 143 bis 145° siedende Flüssigkeit $= C^6H^6Br^2$, **Dibrompropylen.** Ausser dieser enstehen zugleich auch noch Flüssigkeiten $= C^4H^4Br^2$ und $= C^8H^8Br^2$ und die reinen Kohlenwasserstoffe sind daher wahrscheinlich **ölbildendes Gas** $= C^4H^4$, **Propylen** $= C^6H^6$ und **Butylen** $= C^8H^8$(?). Auch eine Menge von flüssigen Producten bildet sich.

Wird durch Baldriansäure oder durch baldriansaures Kali ein elektrischer Strom bei 0° geleitet, so entwickeln sich nach *Kolbe* Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein neues Kohlenwasserstoffgas; zugleich scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine leichte, ölige, ätherisch riechende, aus zwei verschiedenen Substanzen bestehende Flüssigkeit aus und in der Lösung ist kohlensaures Kali. Das eigenthümliche Kohlenwasserstoffgas, welches entweicht, ist nach *Kolbe* **Butylen** oder **Ditetryl** $= C^8H^8$; es riecht eigenthümlich ätherisch, hat ein doppelt so hohes spec. Gew. wie das ölbildende Gas und bildet mit Chlorgas selbst im Dunkeln eine schwere ölige, bei 123° siedende, süssriechende Flüssigkeit von 1,112 spec. Gew. $= C^8H^8Cl^2$. Die ätherische Flüssigkeit, die sich auf der Oberfläche ausscheidet, siedet, nachdem sie durch Chlorcalcium entwässert worden, zwischen 100 bis 160° und besteht aus einem flüchtigeren, bei 108° siedenden, sehr leicht entzündlichen und mit lebhafter russender Flamme verbrennenden, angenehm ätherartig riechenden Oele von 0,694 spec. Gew. Dieses ist nach *Kolbe* $= C^8H^9$ und wird **Valyl** genannt; es wird unter Mitwirkung des Lichtes leicht durch Chlor, Brom und Jod zersetzt und geht mit rauchender Salpetersäure behandelt in Buttersäure und **Nitrobuttersäure** $= C^8H^7(NO^4)O^4$ über. Der zweite Bestandtheil der erwähnten Flüssigkeit ist **baldriansaures Valyloxyd** $= C^8H^9O + C^{10}H^9O^3$.

Salpetersäure wirkt auf Baldriansäure sehr langsam ein. Nach *Dessaigne* bildet sich bei 18tägigem Sieden neben einer kampherartigen Substanz besonders eine neue Säure, welche leicht in rhombischen farblosen Tafeln krystallisirt, die schon bei 100° sublimiren; sie löst sich leicht in siedendem Wasser und ist entweder **Nitrovaleriansäure** $= C^{10}H^9(NO^4)O^4$ oder **Nitroangelicasäure** $= C^{10}H^7(NO^4)O^4$.

Chlorgas zersetzt besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes die Baldriansäure. Wird ein Strom von Chlorgas im Dunkeln zu dem reinen Hydrate geleitet, so bildet sich eine sehr ätzende, stark saure, halbflüssige, schwere, geruchlose, brennend schmeckende Substanz, die **Bichlorvaleriansäure** $= HO, C^{10}H^7Cl^2, O^3$. Wird diese im Sonnenlichte einige Zeit mit Chlorgas

behandelt, so bildet sich eine brennend bitter schmeckende, halbflüssige Säure, die **Quadrichlorvaleriansäure** = $HO, C^{10}H^{5}Cl^{4}, O^{3}$.

Verbindungen: Die Baldriansäure ist eine starke Säure und bildet leicht die baldriansauren Salze, welche alle, besonders im feuchten Zustande, schwach nach Baldriansäure riechen und eigenthümlich süsslich schmecken. Die meisten sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und können krystallisiren; einige sind zerfliesslich.

Der *baldriansaure Baryt* = BaO, VaO^{3} krystallisirt in glänzenden Prismen; der *baldriansaure Kalk* = CaO, VaO^{3} krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Beide Salze liefern bei der trockenen Destillation zwei verschiedene eigenthümliche Substanzen: 1) Das **Valeron** = $C^{9}H^{9}O = C^{18}H^{18}O^{2}$ ist eine leichte, wasserhelle, dünnflüssige, angenehm ätherisch riechende, leicht entzündliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, auf Wasser ohne sich zu lösen schwimmende, neutrale Flüssigkeit. 2) Das **Valeryloxydhydrat, Valaldehyd, Valeral** = $HO, C^{10}H^{9}O = C^{10}H^{10}O^{2}$ ist eine leicht flüssige, farblose, brennend schmeckende, ätherisch riechende, bei 110° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0,83 spec. Gew. Dasselbe lässt sich durch Oxydationsmittel leicht in Baldriansäure umwandeln und bildet mit Ammoniak eine in glänzenden Octaëdern krystallisirende Verbindung, das Valaldehyd-Ammoniak.

Das *baldriansaure Zinkoxyd* = ZnO, VaO^{3} ist in Wasser schwer auflöslich, bildet kleine, weisse, glänzende Schüppchen und zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser theilweise. Wird es erhitzt, so verflüchtigt es sich ohne Zersetzung und bildet ein Sublimat von paraffinähnlichen Krystallen (noch leichter flüchtig soll das buttersaure Zinkoxyd sein). Dieses Salz ist in der neueren Zeit medicinisch angewendet worden.

Das *baldriansaure Ammoniak* = $H^{3}N, \widehat{HO}, VaO^{3}$ krystallisirt schwer in drüsenförmigen, süss schmeckenden Krystallen, welche an der Luft Ammoniak verlieren und sich bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure zersetzen.

Anhang zur Baldriansäure:

Bei der Destillation von Fibrin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich eine ölige, nach Bittermandelöl rie-

chende, bei 118° siedende Flüssigkeit von 0,795 spec. Gew., das sogenannte **Stickstoffvaleryl** = $C^{10}H^{9}N$ (oder auch **Cyanbutyl** = $C^{8}H^{7}+C^{2}N$).

6. Capronsäure, Capronylsäure = $C^{12}H^{11}O^{3}$ = CapO^{3}:

Aequivalent = 107.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Capronsäure findet sich in der Natur nicht sehr selten; sie kommt neben Buttersäure, Caprin und Caprylsäure nebst der fetten Margarin- und Butterölsäure in der Butter vor; sie findet sich ferner in dem Cocosnussöl ebenfalls neben Caprin- und Caprylsäure und ausserdem auch neben Pichurimtalgsäure, welche letztere Säure der Hauptbestandtheil dieses Oeles ist. Auch im Limburger Käse ist sie enthalten und zwar wie in der Butter und dem Cocosnussöle nicht frei, sondern gebunden an Glycyloxyd (siehe dieses). Die Capronsäure entsteht künstlich durch Zersetzung des Cyanamyls (oder Stickstoffcapronyls) mit siedender Kalilauge, wobei sich unter Ammoniakentwicklung capronsaures Kali bildet, aus welchem durch Weinsäure das Kali abgeschieden und die Capronsäure leicht dargestellt werden kann. Will man dagegen die Capronsäure aus der Butter oder dem Cocosnussöle gewinnen, so verseift man diese Fette mit Kali und destillirt die erhaltenen Kalisalze mit verdünnter Schwefelsäure. Das erhaltene Destillat enthält nun die flüchtigen Säuren, Buttersäure, Capron, Caprin und Caprylsäure, während die nicht flüchtigen, Margarinsäure oder Pichurimtalgsäure, im Rückstande sind. Das saure Destillat wird sogleich mit Barytwasser gesättigt und die Lösung bei möglichst abgehaltener Luft zur Trockenheit gebracht. Der trockene Rückstand wird nun mit wenig kaltem Wasser ausgezogen. In diesem lösen sich hauptsächlich nur der buttersaure und der capronsaure Baryt auf, und wird die Lösung sorgfältig concentrirt, so krystallisirt zuerst capronsaurer Baryt und erst später erhält man den buttersauren Baryt. Der in kaltem Wasser ungelöst gebliebene Theil wird nun in siedendem Wasser gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der caprinsaure Baryt zuerst aus und die von demselben getrennte Mutterlauge liefert

zuletzt den caprylsauren Baryt. Aus diesen Barytsalzen lassen sich dann leicht die Säuren durch Schwefelsäure ausscheiden. (Zuweilen soll in der Butter anstatt Buttersäure und Capronsäure eine andere zweibasische Säure vorkommen, welche man **Vaccinsäure** genannt hat.) Die Capronsäure entsteht nach *Guckelberger* endlich auch bei der Destillation der Proteinkörper mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch bei der trockenen Destillation des Rüböles.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die wasserfreie Capronsäure $= C^{12}H^{11}O^3 + C^{12}H^{11}O^3$ ist ein farbloses, beim Erhitzen angenehm aromatisch riechendes Oel, sie nimmt aber aus der Luft schnell Wasser auf. Im Hydratzustande $= HO,CapO^3 = C^{12}H^{12}O^4$ erscheint sie als wasserhelle, ölige, eigenthümlich nach stinkendem Schweisse riechende, stark sauer, hintennach süsslich schmeckende, leicht mit russender heller Flamme brennbare, bei 198° siedende, mit Weingeist in jedem Verhältnisse sich mischende, doch nur in 96—100 Thln. Wasser lösliche Flüssigkeit von 0,93 spec. Gew.

Verbindungen und Zersetzungen: Die Capronsäure ist eine ziemlich starke Säure und bildet mit den Basen die capronsauren Salze, welche meist süsslich schmecken, nach Capronsäure riechen und in Wasser löslich sind.

Capronsaurer Baryt $= BaO,CapO^3$ ist in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich aus der Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in Krystallblättchen ab und entwickelt beim Sieden seiner Lösung den Geruch nach Capronsäure. Bei der trockenen Destillation entwickelt er viele brennbare Gase und giebt ein flüssiges Destillat, welches hauptsächlich das sogenannte **Capron** $= C^{11}H^{11}O$ oder $= C^{22}H^{22}O^2$ enthält und eine leicht bewegliche, farblose, wasserhelle, in Weingeist und Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche und auf demselben schwimmende, bei 165° siedende Flüssigkeit ist. Durch Salpetersäure wird das Capron rasch oxydirt und es wird eine stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich die Nitrovaleriansäure gebildet. Neben dem Capron scheint sich bei der trockenen Destillation des capronsauren Barytes zugleich auch etwas **Capral** oder **Capaldehyd** $= C^{12}H^{12}O^2 = HO,C^{12}H^{11}O$ zu bilden.

Capronsaures Kali $= KO,CapO^3$ ist weiss, im Wasser leicht löslich, seine concentrirte Lösung wird durch einen

electrischen Strom zersetzt, es entwickeln sich besonders Kohlensäure und Wasserstoffgas und es scheidet sich eine zwischen 125°—160° siedende Flüssigkeit ab, welche nebst andern noch nicht bekannten Körpern **Amyl** = $C^{10}H^{11}$ enthält (siehe dieses).

7. Oenanthylsäure, Azoleinsäure = $C^{14}H^{13}O^3$ = OenO^3.

Aequivalent = 121.

Bildung, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Verbindungen und Zersetzungen: Die Oenanthylsäure ist bis jetzt noch nicht in der Natur aufgefunden worden, sie bildet sich aber hauptsächlich durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Oele und Fette, besonders auf Ricinusöl. Zu ihrer Darstellung wird Ricinusöl mit dem doppelten Gewichte ziemlich concentrirter Salpetersäure gelinde in einer Retorte erwärmt, so lange noch eine Einwirkung stattfindet. Die in der Retorte befindliche wässerige Flüssigkeit wird von der zugleich vorkommenden öligen Schichte getrennt und für sich mit viel Wasser destillirt, wobei ein Destillat erhalten wird, auf welchem ölige Tropfen von Oenanthylsäure schwimmen, diese werden abgenommen, wieder mit Wasser destillirt und auf diese Weise gereinigt.

Die Oenanthylsäure ist bis jetzt nur als Oenanthylsäurehydrat = HO,OenO^3 = $C^{14}H^{14}O^4$ bekannt; sie ist eine farblose angenehm aromatisch riechende, etwas stechend schmeckende Flüssigkeit von 0,78 (?) spec. Gew. Sie ist in Wasser beinahe unlöslich, brennt leicht mit heller russender Flamme, lässt sich nur gemeinschaftlich mit Wasserdämpfen verflüchtigen und wird zersetzt, wenn sie für sich erhitzt wird. Mit den Basen bildet sie die önanthylsauren Salze, von welchen einige schön krystallisiren.

Wird *önanthylsaures Kali* in wässeriger Lösung durch einen electrischen Strom zersetzt, so entweichen Kohlensäure und Wasserstoffgas und es scheidet sich eine leichte ölige Flüssigkeit aus, welche bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung einen angenehm ätherartig riechenden, öligen, bei 170—210° siedenden Kohlenwasserstoff = $C^{12}H^{13}$, sogenanntes **Caproyl** oder **Oenoyl** giebt. Dieser wird langsam

durch ein Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure zu Capronsäure oxydirt. Ein anderer Theil der ausgeschiedenen Flüssigkeit ist eine aromatisch riechende, süss schmeckende Flüssigkeit = $C^{24}H^{24}$ (*Brazier* und *Gossleth*).

Anhang zur Oenanthylsäure:

Oenanthyloxydhydrat, Oenaldehyd, Oenanthol = $HO,C^{14}H^{13}O$ = $C^{14}H^{14}O^{2}$.

Dieses Aldehyd der Oenanthylsäure ist zuerst von *Bussy* unter den Producten der trockenen Destillation des Ricinusöles entdeckt worden. Das Oenanthol ist eine wasserhelle, bei 155° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigsigkeit, welche bei Behandlung mit Kalihydrat oder concentrirter wässeriger Kalilösung in önanthylsaures Kali und in eine eigenthümliche, citronartig riechende, bei 220° siedende, durch Salpetersäure in Oenanthylsäure übergehende ölige Flüssigkeit zerfällt, in den sogenannten **Oenanthylwasserstoff** = $C^{14}H^{14}O$. Lässt man Ammoniakgas auf Oenanthol einwirken, so bildet sich eine dem Acetaldehyd entsprechende Verbindung, das **Oenaldehyd-Ammoniak** = $H^{3}N,\widehat{HO} + C^{14}H^{13}O$, und wird durch die Lösung dieser Substanz ein Strom von schwefligsaurem Gase geleitet, so scheiden sich kleine weisse deutliche Prismen aus von **schwefligsaurem Oenaldehyd-Ammoniak** = $[H^{3}N,\widehat{HO} + C^{14}H^{13}O] + 2SO^{2}$. Lässt man Oenanthol tropfenweise in starke Salpetersäure fallen, so bilden sich unter heftiger Einwirkung Capronsäure und es entsteht ein neuer Körper, das sogenannte **Nitracrol,** eine farblose, schwere ölige durchdringend stechend riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche nach *Redtenbacher* auch bei der Destillation von Choloidinsäure mit Salpetersäure erhalten wurde. Wird Nitracrol mit Wasser auf 100° erhitzt, so entweicht salpetrige Säure und es bildet sich eine klare ölige gelbliche Flüssigkeit, das sogenannte **Cholacrol** = $C^{8}H^{5}N^{2}O^{13}$, welches durch Kali zu einem schweren gelben Oele und zu **nitrocholsaurem Kali** = $KO,C^{2}HN^{4}O^{9}$ zersetzt wird. Wird Oenanthol mit Chlorgas behandelt, so bildet sich ein angenehm riechendes schweres Oel, das **Chloroenanthol** = $C^{14}H^{11}Cl^{13}O^{2}$.

8. Caprylsäure = $C^{16}H^{15}O^3$ = $CrpO^3$.

Aequivalent = 135.

Die Caprylsäure findet sich in der Butter, dem Cocosnussöl, dem Limburger Käse u. s. w. Sie wird aus dem caprylsauren Baryt (dessen Darstellung siehe S. 184) erhalten durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure. Sie ist eine farblose, unangenehm jedoch schwach riechende Flüssigkeit, welche aber schon unter + 12° erstarrt zu weissen glänzenden Blättchen, die wieder bei 14—15° schmelzen und das Caprylsäurehydrat = $HO, CrpO^3$ = $C^{16}H^{16}O^4$ sind. Die wasserfreie Caprylsäure (siehe oben S. 150) ist ein farbloses, leicht bewegliches, fettig anzufühlendes, ekelhaft, den Früchten des Johannisbrodbaumes ähnlich riechendes, leicht entzündliches, bei 280—290° siedendes Oel. Ihre Dämpfe riechen sehr stechend und reizen zum Husten. Durch eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee wird sie zum Erstarren gebracht. Sie ist leichter als Wasser und geht beim Behandeln mit siedendem Wasser nur schwer in das Hydrat über. Das Caprylsäurehydrat ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse löslich. — Der *caprylsaure Baryt* ist ein in weissen Blättchen krystallisirendes Salz, welches nach *Guckelberger* bei der trockenen Destillation mit 2 Thln. gebranntem Kalk zersetzt und ein zu einer butterartigen Masse erstarrendes Destillat giebt, welches grösstentheils aus **Caprylon** = $C^{15}H^{15}O$ oder $C^{30}H^{30}O^2$ besteht. Dieses ist fest, weiss und krystallinisch, schwimmt auf Wasser ohne sich zu lösen. Sein spec. Gew. ist = 0,89. Es schmilzt bei 40° und destillirt bei 178° ohne Zersetzung. Von concentrirter Salpetersäure wird es zerstört.

9. Pelargonsäure, Oenanthsäure = $C^{18}H^{17}O^3$ = $PelO^3$.

Aequivalent = 149.

Diese Säure wurde zuerst in *Pelargonium roseum* aufgefunden und später auch künstlich auf verschiedene Weise, besonders durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöles vermittelst Salpetersäure dargestellt. Die beste Quelle zu ihrer Darstellung giebt nach *Cahours* das Rautenöl. Behandelt man

dieses mit Salpetersäure, so zersetzt es sich zu Oenanthylsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Pelargonsäure, welche letztere mit Baryt ein in Wasser wenig lösliches, dagegen in heissem Alkohol lösliches, in Blättern krystallisirendes Salz giebt. Die wasserfreie Pelargonsäure (siehe oben S. 150) ist ein farbloses, nach ranziger Butter, beim Erwärmen weinartig riechendes Oel. Sie ist leichter als Wasser und erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche aus feinen Nadeln besteht, die erst bis + 5° wieder schmelzen. Das Pelargonsäurehydrat = $HO,PelO^3 = C^{18}H^{18}O^4$ ist im reinen Zustande schmierig, farblos und lässt sich in einem Kohlensäurestrom bei 260° unzersetzt destilliren. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether, und leitet man in ihre weingeistige Auflösung Salzsäuregas, so bildet sich pelargonsaures Aethyloxyd = $C^4H^5O + C^{18}H^{17}O^3$ als farblose, bei 218° siedende Flüssigkeit. Wird die Pelargonsäure mit fünffach Chlorphosphor behandelt, so erhält man eine farblose, schwere, bei 220° siedende Flüssigkeit, **Pelargylchlorid** = $C^{18}H^{17}ClO^2$, welche an der Luft raucht. Wird Pelargonsäure mit der 4—5fachen Menge Kalikalk bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so entweichen ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure drei verschiedene Kohlenwasserstoffgase, als: C^4H^4, C^6H^6 und C^8H^8, und man erhält zugleich ein flüssiges Destillat, welches grösstentheils aus einem flüssigen Kohlenwasserstoffe = $C^{16}H^{16}$ besteht. Wird pelargonsaurer Baryt der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich ein in grossen farblosen Tafeln krystallisirendes Sublimat, das **Pelargon** = $C^{17}H^{17}O = C^{34}H^{34}O^2$.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Delffs* ist die schon längere Zeit bekannte **Oenanthsäure** oder **Sitinsäure**, deren Formel früher = $C^{14}H^{13}O^2$ geschrieben wurde, identisch mit der Pelargonsäure. Die Oenanthsäure findet sich in dem Fuselöle des Weines, verbunden mit Aethyloxyd, als Oenanthäther = $C^4H^5O + C^{18}H^{17}O^3$. Dieser ertheilt dem Weine seinen unangenehmen Weingeruch, den man besonders in leeren Flaschen noch wahrnimmt; er siedet bei 224° und sein spec. Gew. ist = 0,8725. Durch Kochen mit Kali wird daraus die reine Oenanthsäure ausgeschieden, die mit der Pelargonsäure in ihren Eigenschaften übereinstimmt, nur soll die Oenanthsäure bei der Destillation sich zersetzen und eine feste krystallinische Säure bilden.

8. Caprylsäure = $C^{16}H^{15}O^{3}$ = $CrpO^{3}$.

Aequivalent = 135.

Die Caprylsäure findet sich in der Butter, dem Cocosnussöl, dem Limburger Käse u. s. w. Sie wird aus dem caprylsauren Baryt (dessen Darstellung siehe S. 184) erhalten durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure. Sie ist eine farblose, unangenehm jedoch schwach riechende Flüssigkeit, welche aber schon unter + 12° erstarrt zu weissen glänzenden Blättchen, die wieder bei 14—15° schmelzen und das Caprylsäurehydrat = $HO, CrpO^{3}$ = $C^{16}H^{16}O^{4}$ sind. Die wasserfreie Caprylsäure (siehe oben S. 150) ist ein farbloses, leicht bewegliches, fettig anzufühlendes, ekelhaft, den Früchten des Johannisbrodbaumes ähnlich riechendes, leicht entzündliches, bei 280—290° siedendes Oel. Ihre Dämpfe riechen sehr stechend und reizen zum Husten. Durch eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee wird sie zum Erstarren gebracht. Sie ist leichter als Wasser und geht beim Behandeln mit siedendem Wasser nur schwer in das Hydrat über. Das Caprylsäurehydrat ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse löslich. — Der *caprylsaure Baryt* ist ein in weissen Blättchen krystallisirendes Salz, welches nach *Guckelberger* bei der trockenen Destillation mit 2 Thln. gebranntem Kalk zersetzt und ein zu einer butterartigen Masse erstarrendes Destillat giebt, welches grösstentheils aus **Caprylon** = $C^{15}H^{15}O$ oder $C^{30}H^{30}O^{2}$ besteht. Dieses ist fest, weiss und krystallinisch, schwimmt auf Wasser ohne sich zu lösen. Sein spec. Gew. ist = 0,89. Es schmilzt bei 40° und destillirt bei 178° ohne Zersetzung. Von concentrirter Salpetersäure wird es zerstört.

9. Pelargonsäure, Oenanthsäure = $C^{18}H^{17}O^{3}$ = $PelO^{3}$.

Aequivalent = 149.

Diese Säure wurde zuerst in *Pelargonium roseum* aufgefunden und später auch künstlich auf verschiedene Weise, besonders durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöles vermittelst Salpetersäure dargestellt. Die beste Quelle zu ihrer Darstellung giebt nach *Cahours* das Rautenöl. Behandelt man

dieses mit Salpetersäure, so zersetzt es sich zu Oenanthylsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Pelargonsäure, welche letztere mit Baryt ein in Wasser wenig lösliches, dagegen in heissem Alkohol lösliches, in Blättern krystallisirendes Salz giebt. Die wasserfreie Pelargonsäure (siehe oben S. 150) ist ein farbloses, nach ranziger Butter, beim Erwärmen weinartig riechendes Oel. Sie ist leichter als Wasser und erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche aus feinen Nadeln besteht, die erst bis + 5° wieder schmelzen. Das Pelargonsäurehydrat = $HO,PelO^3 = C^{18}H^{18}O^4$ ist im reinen Zustande schmierig, farblos und lässt sich in einem Kohlensäurestrom bei 260° unzersetzt destilliren. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether, und leitet man in ihre weingeistige Auflösung Salzsäuregas, so bildet sich pelargonsaures Aethyloxyd = $C^4H^5O + C^{18}H^{17}O^3$ als farblose, bei 218° siedende Flüssigkeit. Wird die Pelargonsäure mit fünffach Chlorphosphor behandelt, so erhält man eine farblose, schwere, bei 220° siedende Flüssigkeit, **Pelargylchlorid** = $C^{18}H^{17}ClO^2$, welche an der Luft raucht. Wird Pelargonsäure mit der 4—5fachen Menge Kalikalk bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so entweichen ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure drei verschiedene Kohlenwasserstoffgase, als: C^4H^4, C^6H^6 und C^8H^8, und man erhält zugleich ein flüssiges Destillat, welches grösstentheils aus einem flüssigen Kohlenwasserstoffe = $C^{16}H^{16}$ besteht. Wird pelargonsaurer Baryt der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich ein in grossen farblosen Tafeln krystallisirendes Sublimat, das **Pelargon** = $C^{17}H^{17}O = C^{34}H^{34}O^2$.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Delffs* ist die schon längere Zeit bekannte **Oenanthsäure** oder **Sitinsäure**, deren Formel früher = $C^{14}H^{13}O^2$ geschrieben wurde, identisch mit der Pelargonsäure. Die Oenanthsäure findet sich in dem Fuselöle des Weines, verbunden mit Aethyloxyd, als Oenanthäther = $C^4H^5O + C^{18}H^{17}O^3$. Dieser ertheilt dem Weine seinen unangenehmen Weingeruch, den man besonders in leeren Flaschen noch wahrnimmt; er siedet bei 224° und sein spec. Gew. ist = 0,8725. Durch Kochen mit Kali wird daraus die reine Oenanthsäure ausgeschieden, die mit der Pelargonsäure in ihren Eigenschaften übereinstimmt, nur soll die Oenanthsäure bei der Destillation sich zersetzen und eine feste krystallinische Säure bilden.

Anhang zur Pelargonsäure:

Nach den neuesten Angaben von *Chiozza* kann die Pelargonsäure mit Stickoxyd eine gepaarte Säure, das **pelargonsaure Stickoxyd** oder **Stickoxyd-Pelargonsäure** $= HO + NO^2 C^{18} H^{17} O^3$ bilden. Wenn man nämlich Rautenöl mit einem gleichen Gewichte käuflicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt war, behandelt, nach 3—4 stündigem Kochen die auf der Säure schwimmende ölartige Schichte abnimmt und mit concentrirter Kalilauge digerirt; so bildet sich neben dem pelargonsauren Kali zugleich auch Stickoxyd-pelargonsaures Kali, welches letztere sich als gelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in schönen quadratischen, lebhaft glänzenden, gelb gefärbten, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in den siedenden Medien leicht löslichen Krystallen erhalten wird. Beim Behandeln dieses Salzes mit Mineralsäuren scheidet sich die reine Stickoxyd-Pelargonsäure auf dem Boden des Gefässes als schweres schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Diese Säure erzeugt auf Leinwand einen gelben Fleck, auf Papier einen Fettfleck; beim Erhitzen entwickelt sie plötzlich viel Stickoxydgas und brennbare Gase. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare, in kaltem Wasser wenig lösliche, gelb gefärbte Salze, welche sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzen.

10. Caprinsäure, Rutinsäure, Caprinylsäure $= C^{20}H^{19}O^3 = Cyp\,O^3$.

Aequivalent = 163.

Die Caprinsäure findet sich in der Butter, dem Cocosnussöl, im Limburger Käse, in Döglinthran und kann aus ihrem Barytsalze (dessen Darstellung siehe S. 184) leicht durch Zersetzung mit Schwefelsäure dargestellt werden. Die Caprinsäure entsteht ferner neben andern Säuren (siehe S. 189) aus dem Rautenöl, wenn dieses mit Salpetersäure behandelt wird, und deshalb ihr Name Rutinsäure. In neuester Zeit ist sie von *Rowney* aus dem Fuselöle der schottischen Brennereien dargestellt worden. Die Caprinsäure ist bis jetzt nur als Hydrat $= HO, C^{20}H^{19}O^3 = C^{20}H^{20}O^4$ bekannt; sie ist weiss, krystallinisch, von schwachem Bocksgeruch; sie schwimmt

auf Wasser und löst sich nur in siedendem Wasser etwas auf, dagegen ist sie in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 27—30°. Wird sie mit Chlorphosphor destillirt, so bildet sie ein flüssiges Destillat, das **Rutylchlorür** $= C^{20}H^{19}ClO^{2}$. Mit den Basen bildet sie süsslich schmeckende krystallisirbare Salze.

Interessant ist das Verhältniss, in welchem die Caprinsäure zu dem Rautenöle steht. Der Hauptbestandtheil dieses ätherischen Oeles ist nämlich $= C^{20}H^{20}O^{2}$ und kann als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtet werden, als **Caprylaldehyd** $= HO, C^{20}H^{19}O$. Nach *Wagner* soll sich **Caprilaldehyd-Ammoniak** $= H^{3}N + C^{20}H^{20}O^{2}$ als weisse krystallinische Masse ausscheiden, wenn man bei niedriger Temperatur Ammoniakgas zu einer weingeistigen Lösung von Rautenöl leitet. Das **Rautenöl** selbst wird durch Destillation der *Ruta graveolens* mit Wasser erhalten, es soll auch künstlich durch Erhitzen von Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt werden können. Es ist ein farbloses klares, durchdringend nach Raute riechendes Oel, welches bei —2° zu glänzenden Blättern erstarrt und erst bei 236° siedet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in seine alkoholische Lösung wird es in eine polymere krystallinische Verbindung übergeführt. Durch Salpetersäure wird es rasch zu Pelargon säure, Caprinsäure und andern Producten (siehe S. 188) oxydirt. Das Rautenöl soll wie jedes andere Aldehyd im Stande sein, Silberoxyd zu reduciren.

11. Coccinsäure, Coccylsäure $= C^{22}H^{21}O^{3} = CocO^{3}$.

Aequivalent = 177.

Dass eine Säure von dieser Zusammensetzung besteht, ist keinem Zweifel unterworfen; mit Bestimmtheit ist dieselbe jedoch noch nicht bekannt, ja sie ist wahrscheinlicher Weise noch ganz unbekannt und das, was man jetzt als Coccinsäure betrachtet, nur ein Gemenge mehrerer anderer Säuren. *St. Evre* hatte nämlich in dem Cocosnussöl eine solche Säure als Hauptbestandtheil angenommen. *Görgey* hat jedoch durch neuere Versuche gezeigt, dass der Hauptbestandtheil des Cocosnussöles Pichurimtalgsäure $= C^{24}H^{24}O^{4}$ ist und dass darin

wahrscheinlich auch noch etwas Myristicinsäure $= C^{28}H^{28}O^{4}$ und etwas Palmitinsäure $= C^{32}H^{32}O^{4}$ vorkommt. Nach *Heintz* findet sich im Wallrathfette eine Säure $= C^{26}H^{26}O^{4}$, die er **Coccinsäure** nennt und die das fehlende Glied zwischen der Pichurimtalgsäure und der Myristicinsäure ausmachen würde.

12. Pichurimtalgsäure, Laurostearinsäure $= C^{24}H^{23}O^{3} = LauO^{3}$.

Aequivalent = 191.

Diese Säure ist ebenfalls zur Zeit nur im Hydratzustande bekannt $= C^{24}H^{24}O^{4}$. Sie findet sich im Lorbeerfett und wird aus diesem dargestellt durch Verseifen desselben mit Kali und Zersetzen der erhaltenen Seife mit Weinsäure; auf dieselbe Weise kann diese Säure aus dem Fette der Pichurimbohnen dargestellt werden und ebenso bildet sie nach *Görgey's* Angaben den Hauptbestandtheil des Cocosnussöles. Sie ist weiss, krystallinisch, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in haselnussgrossen Drüsen. Sie reagirt deutlich sauer, besitzt ein spec. Gew. = 0,883 und schmilzt bei 42—43°. Sie kann Salze bilden. Wird nach *Delffs* laurostearinsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich das **Laurostearon** $= C^{46}H^{46}O^{2}$. Dieses schmilzt bei 66°, ist blendend weiss, perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, krystallinisch und wird beim Reiben electrisch.

13. Myristicinsäure $= C^{28}H^{27}O^{3} = MyrO^{3}$.

Aequivalent = 219.

Diese auch nur als Hydrat $= C^{28}H^{28}O^{4}$ bekannte Säure findet sich in der Muscatbutter, ist weiss, krystallinisch und seidenglänzend, in Wasser und kaltem Alkohol nicht, dagegen in siedendem Alkohol und in Aether leicht löslich, schmilzt bei 49° und wird bei der trockenen Destillation theilweise zersetzt. Myristicinsaurer Kalk giebt nach *Delffs* bei der trockenen Destillation das **Myriston** $= C^{54}H^{54}O^{2}$, welches eine dem Laurostearon täuschend ähnliche Masse darstellt, die jedoch erst bei 75° schmilzt.

14. Stillistearinsäure, Solanostearinsäure $= C^{30}H^{29}O^{3}$ $=$ **Still** O^{3}.

Aequivalent = 233.

Die **Stillistearinsäure** $= HO, C^{30}H^{29}O^{3}$ ist bis jetzt nur im Hydratzustande bekannt; sie wurde von *Borck* in der neuesten Zeit aus dem chinesischen Pflanzentalge, welcher aus den Früchten von *Stillingia sebifera* gewonnen wird, durch Verseifung mit Kali und Zersetzung der erhaltenen Seife durch Salzsäure dargestellt. Sie ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 61 — 62°, zersetzt sich nicht bei 250 — 300°, sondern verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Veränderung. Sie findet sich im Pflanzentalge an Glycyloxyd gebunden. (Nach *Thomson* und *E. T. Wood* ist der Hauptbestandtheil des chinesischen Pflanzentalges Margarinsäure.)

Die **Solanostearinsäure** $= HO, C^{30}H^{29}O^{3}$ bildet nach *Eichhorn* den Hauptbestandtheil des zu 0,1 Procent in den Kartoffeln, besonders in den Schalen derselben, enthaltenen Fettes. Sie ist fest, krystallinisch, schmilzt bei 50°. Ausserdem sollen noch zwei andere Säuren in diesem Fette enthalten sein: eine feste, bei 58° schmelzende und eine flüssige, welche sich dadurch von der gewöhnlichen Oleinsäure unterscheidet, dass sie mit Baryt und Bleioxyd in Alkohol lösliche Salze bildet. *Eichhorn* nannte sie Solanelainsäure.

15. Palmitinsäure, Ricinstearinsäure, Olidinsäure, Aethalsäure, Bogbuttersäure, Madiasäure $= C^{32}H^{31}O^{3} =$ **Pal** O^{3}.

Aequivalent = 247.

1. Die **Palmitinsäure** ist im Hydratzustande $= HO, C^{32}H^{31}O^{3}$ und bildet den Hauptbestandtheil des Palmöles, aus welchem sie leicht durch Verseifen mit Kali und Zersetzen der erhaltenen Seife mit Weinsäure dargestellt werden kann. Sie findet sich nach *Görgey* in geringer Menge auch im Cocosnussöle, und sehr wahrscheinlich ist sie auch die feste fette Säure des Ricinusöles, welche darin neben Ricinölsäure an Glycyloxyd gebunden vorkommt. (*Scharling* hält die feste Säure des Ricinusöles für eine besondere Säure, die er **Ricinstearinsäure** nennt; sie soll erst bei 72° schmelzen und $= HO, C^{32}H^{32}O^{3}$ zusammengesetzt sein.) Nach *Heintz* findet sich

die Palmitinsäure als Hauptbestandtheil auch im Menschenfette, im Wallrath und im Hammeltalg (siehe unten bei Margarinsäure). *Heintz* hält auch die durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oelsäure erhaltene **Olidinsäure** für identisch mit der Palmitinsäure. Endlich wurde die Palmitinsäure von *Brodie* auch in mehreren Wachsarten entdeckt.

Sie krystallisirt in rein weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 60—62° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Durch Chlor wird sie in einen flüssigen öligen Körper, in die **Chlorpalmitinsäure** $= C^{32}H^{28}Cl^{4}O^{4}$, übergeführt.

2. Die **Aethalsäure** ist im Hydratzustande $= HO, C^{32}H^{31}O^{3} = C^{32}H^{32}O^{4}$. Sie wurde von *Dumas* aus dem Wallrath durch Verseifen desselben mit schmelzendem Kalihydrate dargestellt und als identisch mit der Palmitinsäure gefunden. Zu ihrer Darstellung soll man 1 Thl. Wallrath mit ½ Thl. Aetzkali bei 110° zusammenschmelzen, die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser auslaugen, wodurch äthalsaures Kali aufgelöst wird, während sich das Aethal (siehe dieses) ausscheidet. Das äthalsaure Kali wird mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Aethalsäure noch mehrmals auf diese Weise mit Kali verseift und ausgeschieden. Sie krystallisirt in feinen weissen Krystallbüscheln, schmilzt bei 55°, ist geruchlos und verhält sich sonst wie die Palmitinsäure. *Heintz* hat in der neuesten Zeit das Wallrathfett einer gründlichen Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass eine Aethalsäure gar nicht existirt, sondern dass das, was man Aethalsäure nennt, ein Gemisch von vielen verschiedenen Säuren ist. Er verseifte Wallrath mittelst einer verdünnten alkoholischen Lösung von reinem Kalihydrat in der Siedhitze, versetzte diese Lösung mit Chlorbaryum, wusch den Niederschlag mit heissem Alkohol aus und unterwarf die auf diese Weise erhaltene Barytseife einer genauen Untersuchung. Er fand von Säuren hierin: Stearophansäure (siehe unten), Margarinsäure (siehe unten), ferner Myristicinsäure, welche nach ihm bei 44,5° schmilzt; dann eine bei 34,5° schmelzende Säure $= HO, C^{26}H^{25}O^{3}$, die er Coccinsäure nennt; Palmitinsäure, wahrscheinlich auch Oelsäure und eine bei 53,5° schmelzende, in concentrisch gruppirten, perlmutterartig glänzenden Blättchen krystallisirende Säure $= HO, C^{30}H^{29}O^{3}$,

welche er **Cetinsäure** (identisch mit der Stillistearinsäure) nannte. Die sämmtlichen in dem Wallrath enthaltenen Säuren sind an Cetyloxyd gebunden. Eine kleine Menge Glycyloxyd, welches *Heintz* in dem Wallrathe fand, sowie auch die Oelsäure, rühren wahrscheinlich nur von einer kleinen Beimengung des Oeles her, aus welchem das Wallrathfett herauskrystallisirt war. Interessant ist die Beobachtung, dass sich auch Palmitinsäure nebst einigen anderen Säuren bildet, wenn man auf Aethal (siehe dieses) bei 210—220° Kalikalk einwirken lässt.

Späteren Untersuchungen zufolge sind nach *Heintz* in dem Wallrathfett keine Stearophansäure und keine Margarinsäure enthalten, sondern neben den übrigen Säuren Palmitinsäure und Stearinsäure (siehe unten Constitution der Margarin- und Stearinsäure). Ausser diesen Säuren ist im Wallrath neben dem Aethal (Cetyloxydhydrat, siehe dieses) noch ein schon bei 10—12° schmelzender, in Alkohol leicht, in Aether unlöslicher Körper $= C^{18}H^{18}O^{2}$ enthalten und auch noch eine indifferente Substanz, die er nicht rein erhalten konnte.

Wird nach *Piria* Aethalsäure rasch mit einem Ueberschusse von Aetzkalk destillirt, so erhält man in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen das dem Aceton entsprechende **Aethalon** $= C^{62}H^{62}O^{2}$.

3. **Bogbuttersäure** ist eine bei 54° schmelzende, weisse, krystallinische Säure, welche von *Luck* aus einer in den Torfmooren Irlands vorkommenden, leichten, weissen Substanz, der sogenannten Bogbutter, gewonnen wird.

4. **Madiasäure** ist ebenfalls von *Luck* in strahlig vereinigten Krystallen erhalten worden aus dem fetten Oele von *Madia sativa*.

16. Margarinsäure und Talgsäure oder Stearinsäure $= C^{34}H^{33}O^{3} = MrgO^{3}$.

Aequivalent = 261.

1. Margarinsäure.*)

Vorkommen, Bildung, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Die Margarinsäure findet sich in den

*) Das, was als Margarinsäure beschrieben wird, ist nach *Heintz* keine selbstständige Säure, sondern nur ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure (siehe hierüber: Constitution der Margarin-

meisten Fetten gebunden an Glycyloxyd; sie ist ein Hauptbestandtheil der Butter, des fetten Oeles aus dem Samen von *Evonymus europaeus*, des Cocosnussöles, des Menschenfettes und der Thierfette überhaupt, auch in der sogenannten Schea-Butter wurde sie aufgefunden, im Olivenöl etc. Die Margarinsäure bildet sich bei der trockenen Destillation der Wachse vieler Talgarten und der reinen Talgsäure, sowie auch beim Behandeln der Talgsäure mit Salpetersäure u. s. w.

Sie kann in grosser Menge erhalten werden, wenn Stearinkerzen mit ungefähr der gleichen Menge Salpetersäure etwa 15 Minuten lang gekocht werden; oder wenn man Olivenöl mit Bleioxyd oder Aetzkalk verseift und die erhaltene Seife mit Aether vollständig extrahirt, wodurch oleinsaures Bleioxyd oder oleinsaure Kalkerde entfernt werden, während die margarinsauren Salze, als in Aether unlöslich, zurückbleiben. Diese werden dann durch Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Margarinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Margarinsäure ist rein weiss, schmilzt bei 60°, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln; sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Sie ist leicht entzündlich und lässt sich bei sorgfältigem Erhitzen ohne Zersetzung destilliren.

2. Talgsäure oder Stearinsäure.

Vorkommen, Bildung, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Die Stearinsäure findet sich ebenfalls wie die Margarinsäure ungemein häufig, doch nie oder wenigstens sehr selten im Pflanzenreiche (in der Kakaobutter), sondern nur in den härtesten thierischen Fetten, besonders im Hammeltalg, Ziegenfett, Ochsenfett, Gänsefett, Schweineschmalz u. s. w.

Sie kann sehr rein durch Verseifen der Kakaobutter mit Kalk, Zersetzung der Seife durch Salzsäure und Ausziehen

säure, Ansichten von *Heintz*). Der Name Margarinsäure ist jedoch so allgemein verbreitet, dass er sich des Verständnisses wegen nicht sogleich verwischen lässt. Wir werden daher im Verlaufe noch öfters von Margarinsäure sprechen, verstehen aber darunter jedesmal das Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure.

des erhaltenen Gemenges von Stearinsäure und Oelsäure mit concentrirtem Alkohol, welcher nur die letztere Säure auflöst, erhalten werden. In einem unreinen Zustande, namentlich gemengt mit Margarinsäure, wird die Stearinsäure im Grossen dargestellt und zur Fabrikation der Stearinkerzen benutzt. Die Talgsorten, besonders Hammeltalg und Ochsentalg, werden mit gelöschtem Kalk und mit Wasser bis zur Verseifung gekocht, die erhaltene in Wasser unlösliche Seife, welche ein Gemenge von stearinsaurer, margarinsaurer und oleinsaurer Kalkerde ist, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und durch verdünnte warme Schwefelsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Gemenge der drei genannten Säuren wird erst zur Entfernung der anhängenden Schwefelsäure mit etwas sodahaltigem Wasser ausgewaschen und dann in der Wärme abgepresst, wobei die Oelsäure abfliesst und endlich eine bei etwa 56° schmelzende krystallinische Masse zurückbleibt, welche mit etwas Wachs zur Zerstörung der Krystallisationsfähigkeit zusammengeschmolzen und zur Fabrikation der Stearinlichter benutzt wird. Will man aus diesen eine ganz reine Stearinsäure darstellen, so werden dieselben mit Kali verseift und die erhaltene Seife mehrmals in concentrirtem heissem Alkohol aufgelöst, aus welchem beim Erkalten zuletzt reines stearinsaures Kali (durch Salzsäure wird aus diesem die Stearinsäure abgeschieden) herauskrystallisirt. Die Stearinsäure krystallisirt in schneeweissen, stark glänzenden, sternförmig gruppirten Krystallblättchen, sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und kaltem Alkohol nicht, in siedendem Alkohol und heissem Aether in jedem Verhältnisse löslich, indem dann beim Erkalten eine solche Lösung krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt bei 70°, brennt mit hellleuchtender, wenig russender Flamme und sublimirt nach *Laurent* und *Gerhardt* bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung, während sie bei rascherem Erhitzen, besonders bei Luftzutritt, in Margarinsäure übergeht.

Ansichten über die Constitution: Die beiden wichtigen Säuren, die sich hauptsächlich nur durch einen verschiedenen Schmelzpunkt unterscheiden, stehen jedenfalls in einer innigen Beziehung. In der neuern Zeit haben *Laurent* und *Gerhardt* behauptet, dass beide Säuren mit einander identisch seien, weshalb sie hier wenigstens zusammen behandelt sind. Beide Säuren sind bis jetzt nur im Hydratzustande bekannt.

Das Margarinsäurehydrat, welches oben beschrieben wurde, ist also $= C^{34}H^{34}O^{4}$ oder $= HO, C^{34}H^{33}O^{3}$ oder $= HO, MrgO^{3}$, wobei Mrg das Radical Margaryl $= (C^{34}H^{33})$ bedeutet, was man in dieser Säure als bestehend annehmen kann. Das Talgsäure- oder Stearinsäurehydrat, welches auch oben beschrieben worden, ist also nach *Laurent* mit dem Margarinsäurehydrat identisch und nur als eine andere Modification des letzteren zu betrachten. Nach der älteren, jetzt noch oft gebräuchlichen Annahme enthält es dagegen etwas Sauerstoff weniger als die Margarinsäure und seine Zusammensetzung ist $= C^{68}H^{68}O^{7} = 2HO + C^{68}H^{66}O^{5} = 2HO + 2(Mrg), O^{5}$; es würde sonach die Stearinsäure eine zweibasische Säure sein, in welcher zwei Aequivalente des Radicales Margaryl mit 5 Aeq. Sauerstoff vereinigt sind, so dass die Stearinsäure zur Margarinsäure in einem ähnlichen Verhältnisse stehen würde, wie die Unterschwefelsäure $(S^{2}O^{5})$ zur Schwefelsäure (SO^{3}), nur mit dem wichtigen Unterschiede, dass die Stearinsäure eine zweibasische, die Unterschwefelsäure nur eine einbasische Säure ist. Man hat die Stearinsäure zuweilen auch margarylige Säure genannt. *Schlossberger* macht auf die interessanten Veränderungen aufmerksam, welche diese Säure in den thierischen Organismen erleidet, indem die Nahrungsmittel der Schaafe, Rinder etc. nur margarin- und ölsaure Verbindungen enthalten und daraus in ihrem Organismus die Talgsäure bilden, während die Menschen, welche diese talgsäurehaltigen thierischen Fette doch in grosser Menge geniessen, doch in ihrem Fette keine Talgsäure, sondern hauptsächlich Margarinsäure haben. Die Talgsäure, die in vielen Thieren aus der genossenen Margarinsäure gebildet wird, wird im menschlichen Organismus wieder in Margarinsäure übergeführt.

Von grosser Wichtigkeit sind die in der neuesten Zeit von *Heintz* ausgesprochenen Ansichten über den Zusammenhang und die Zusammensetzung dieser beiden Säuren. Dieser durch seine gründlichen Untersuchungen besonders ausgezeichnete Chemiker hat das Menschenfett und das Hammeltalg einer genauen Untersuchung unterworfen und hierbei neue Wege angezeigt, auf welchen es gelingt, aus solchen aus verschiedenen Fetten bestehenden Gemengen die einzelnen Bestandtheile abzuscheiden und zu trennen. Bei einer früheren Untersuchung über das Menschenfett war *Heintz* zu den Resultaten gelangt, dass dasselbe aus vier festen Fett-

säuren, welche alle an Glycyloxyd gebunden vorkommen, bestehe: 1) aus Stearophansäure (siehe diese); 2) aus einer eigenthümlichen, in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirenden, bei 56° schmelzenden Säure, Anthropinsäure $= HO, C^{34}H^{32}O^3$; 3) aus Margarinsäure; 4) aus Palmitinsäure. Die flüssige Säure des Menschenfettes sei die gewöhnliche Oelsäure.

Seine neuesten Untersuchungen über das Hammeltalg leiteten *Heintz* nun zu der überraschenden Ansicht, dass die im Hammeltalge als Hauptbestandtheil enthaltene Säure identisch mit der Stearophansäure sei; dass überhaupt die Säure, welche man früher als Stearinsäure betrachtet habe, Stearophansäure sei und dass deshalb der Name Stearinsäure auf die mit dieser identischen Stearophansäure überzutragen sei. Die Stearinsäure nach *Heintz* ist daher $= HO, C^{36}H^{35}O^3$, sie schmilzt bei 69,2° und ist gleich der Stearophansäure.

Ein zweites äusserst wichtiges Resultat der Untersuchungen von *Heintz* ist, dass die Margarinsäure, so wie die Anthropinsäure keine selbstständigen Säuren, sondern blosse Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure seien. Mengt man nämlich 3 Theile Stearinsäure mit 5 bis 6 Theilen Margarinsäure oder 6 Theile Palmitinsäure mit 4 Theilen Stearinsäure, so erhält man ein Gemenge, welches bei 56° schmilzt, in grossen schönen Blättern krystallisirt, überhaupt ganz identisch mit der vermeintlichen Anthropinsäure ist.

Mengt man ferner 1 Theil Stearinsäure mit 9—10 Thln. Palmitinsäure, so erhält man ein Gemenge, welches bei 60° schmilzt, ganz in derselben Form krystallisirt wie die Margarinsäure, überhaupt mit derselben so analog und identisch ist, dass *Heintz* die Margarinsäure mit Bestimmtheit als ein blosses Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure betrachtet.

Im Hammeltalg waltet das Stearin (stearinsaures Glycyloxyd) gegen das Palmitin (palmitinsaures Glycyloxyd) vor; im Menschenfett findet das Umgekehrte statt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Margarinsäure und Stearinsäure werden gewöhnlich in derselben Weise verändert: beide lassen sich beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung destilliren.

Werden sie mit ein Viertheil ihres Gewichtes Kalkhydrat innig gemengt und trocken destillirt, so erhält man neben Wasser,

Das Margarinsäurehydrat, welches oben beschrieben wurde, ist also $= C^{34}H^{34}O^{4}$ oder $= HO, C^{34}H^{33}O^{3}$ oder $= HO, MrgO^{3}$, wobei Mrg das Radical Margaryl $= (C^{34}H^{33})$ bedeutet, was man in dieser Säure als bestehend annehmen kann. Das Talgsäure- oder Stearinsäurehydrat, welches auch oben beschrieben worden, ist also nach *Laurent* mit dem Margarinsäurehydrat identisch und nur als eine andere Modification des letzteren zu betrachten. Nach der älteren, jetzt noch oft gebräuchlichen Annahme enthält es dagegen etwas Sauerstoff weniger als die Margarinsäure und seine Zusammensetzung ist $= C^{68}H^{68}O^{7} = 2HO + C^{68}H^{66}O^{5} = 2HO + 2(Mrg), O^{5}$; es würde sonach die Stearinsäure eine zweibasische Säure sein, in welcher zwei Aequivalente des Radicales Margaryl mit 5 Aeq. Sauerstoff vereinigt sind, so dass die Stearinsäure zur Margarinsäure in einem ähnlichen Verhältnisse stehen würde, wie die Unterschwefelsäure $(S^{2}O^{5})$ zur Schwefelsäure (SO^{3}), nur mit dem wichtigen Unterschiede, dass die Stearinsäure eine zweibasische, die Unterschwefelsäure nur eine einbasische Säure ist. Man hat die Stearinsäure zuweilen auch margarylige Säure genannt. *Schlossberger* macht auf die interessanten Veränderungen aufmerksam, welche diese Säure in den thierischen Organismen erleidet, indem die Nahrungsmittel der Schaafe, Rinder etc. nur margarin- und ölsaure Verbindungen enthalten und daraus in ihrem Organismus die Talgsäure bilden, während die Menschen, welche diese talgsäurehaltigen thierischen Fette doch in grosser Menge geniessen, doch in ihrem Fette keine Talgsäure, sondern hauptsächlich Margarinsäure haben. Die Talgsäure, die in vielen Thieren aus der genossenen Margarinsäure gebildet wird, wird im menschlichen Organismus wieder in Margarinsäure übergeführt.

Von grosser Wichtigkeit sind die in der neuesten Zeit von *Heintz* ausgesprochenen Ansichten über den Zusammenhang und die Zusammensetzung dieser beiden Säuren. Dieser durch seine gründlichen Untersuchungen besonders ausgezeichnete Chemiker hat das Menschenfett und das Hammeltalg einer genauen Untersuchung unterworfen und hierbei neue Wege angezeigt, auf welchen es gelingt, aus solchen, aus verschiedenen Fetten bestehenden Gemengen die einzelnen Bestandtheile abzuscheiden und zu trennen. Bei einer früheren Untersuchung über das Menschenfett war *Heintz* zu den Resultaten gelangt, dass dasselbe aus vier festen Fett-

säuren, welche alle an Glycyloxyd gebunden vorkommen, bestehe: 1) aus Stearophansäure (siehe diese); 2) aus einer eigenthümlichen, in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirenden, bei 56° schmelzenden Säure, Anthropinsäure $= HO, C^{34}H^{32}O^{3}$; 3) aus Margarinsäure; 4) aus Palmitinsäure. Die flüssige Säure des Menschenfettes sei die gewöhnliche Oelsäure.

Seine neuesten Untersuchungen über das Hammeltalg leiteten *Heintz* nun zu der überraschenden Ansicht, dass die im Hammeltalge als Hauptbestandtheil enthaltene Säure identisch mit der Stearophansäure sei; dass überhaupt die Säure, welche man früher als Stearinsäure betrachtet habe, Stearophansäure sei und dass deshalb der Name Stearinsäure auf die mit dieser identischen Stearophansäure überzutragen sei. Die Stearinsäure nach *Heintz* ist daher $= HO, C^{36}H^{35}O^{3}$, sie schmilzt bei 69,2° und ist gleich der Stearophansäure.

Ein zweites äusserst wichtiges Resultat der Untersuchungen von *Heintz* ist, dass die Margarinsäure, so wie die Anthropinsäure keine selbstständigen Säuren, sondern blosse Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure seien. Mengt man nämlich 3 Theile Stearinsäure mit 5 bis 6 Theilen Margarinsäure oder 6 Theile Palmitinsäure mit 4 Theilen Stearinsäure, so erhält man ein Gemenge, welches bei 56° schmilzt, in grossen schönen Blättern krystallisirt, überhaupt ganz identisch mit der vermeintlichen Anthropinsäure ist.

Mengt man ferner 1 Theil Stearinsäure mit 9—10 Thln. Palmitinsäure, so erhält man ein Gemenge, welches bei 60° schmilzt, ganz in derselben Form krystallisirt wie die Margarinsäure, überhaupt mit derselben so analog und identisch ist, dass *Heintz* die Margarinsäure mit Bestimmtheit als ein blosses Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure betrachtet.

Im Hammeltalg waltet das Stearin (stearinsaures Glycyloxyd) gegen das Palmitin (palmitinsaures Glycyloxyd) vor; im Menschenfett findet das Umgekehrte statt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Margarinsäure und Stearinsäure werden gewöhnlich in derselben Weise verändert: beide lassen sich beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung destilliren.

Werden sie mit ein Viertheil ihres Gewichtes Kalkhydrat innig gemengt und trocken destillirt, so erhält man neben Wasser,

Kohlenoxyd, Kohlensäure, verschiedenen mit hellleuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffgasen zugleich auch flüssige und feste Destillationsproducte, von welchen letzteren besonders das sogenannte **Margaron** $= C^{33}H^{33}O = C^{66}H^{66}O^2$ einer Erwähnung verdient. Dasselbe krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 76° schmelzenden Blättern; es wird durch Reiben elektrisch, ist in Wasser unlöslich, dagegen löst es sich in siedendem Alkohol und Aether. Das durch Destillation von Stearinsäure mit Kalk gewonnene sogenannte **Stearon** soll erst bei 86° schmelzen und etwas mehr Kohlenstoff enthalten als das Margaron.

Wird die im Olivenöl enthaltene Margarinsäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich wahrscheinlich eine neue Säure, die sogenannte **Margarinschwefelsäure**; diese wird schon bei längerer Berührung mit Wasser wieder zerstört und es scheidet sich die bei 50° schmelzende **Metamargarinsäure** $= HO, + C^{34}H^{33}O^3$ aus, und aus der darüber stehenden Lösung wird in der Siedhitze eine bei 68° schmelzende Säure, die **Hydromargaritinsäure** $= 3HO + C^{34}H^{33}O^3$ abgeschieden. Erhitzt man aber die wässerige Lösung der Margarinschwefelsäure sogleich, bevor sie sich zersetzt hat, bis zum Sieden, so scheidet sich die bei 70° schmelzende **Hydromargarinsäure** $= 2HO + C^{34}H^{33}O^3$ aus.

Wird Margarinsäure mit braunem Bleisuperoxyd auf 120° erhitzt, so verwandelt sie sich in eine dicke zähe Masse, in die sogenannte **Uebermargarinsäure** $= C^{34}H^{34}O^5 = HO, C^{34}H^{33}O^4$.

Werden Margarinsäure oder Stearinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengeschmolzen, so bildet sich nach *Erdmann* unter Verlust von Wasser ein neues Product $= C^{68}H^{65}O^5$.

Werden Margarinsäure oder Stearinsäure mit Salpetersäure behandelt, so bilden sich je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene neue Säuren, die hier eine kurze Erwähnung verdienen. Die erste Einwirkung der Salpetersäure auf die Stearinsäure ist die, aus derselben Margarinsäure zu bilden. Bei längerer Einwirkung entstehen jedoch noch eine Reihe anderer Säuren, wie besonders **Korksäure**, **Pimelinsäure**, **Adipinsäure**, **Lipinsäure**, **Bernsteinsäure** (siehe oben S. 112) und endlich **Oxalsäure** (siehe oben S. 104).

1. Korksäure, Suberylsäure $= C^8H^7O^4 = HO, C^8H^6O^3 = 2HO, C^{16}H^{12}O^6$. Diese Säure bildet sich namentlich bei der Zersetzung der Margarinsäure mit Salpetersäure und dieselbe widersteht der weiteren Einwirkung dieser Säure sehr hartnäckig. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf viele andere Fette, wie auf Ricinusöl u. s. w., auch bei der Einwirkung derselben auf Pflanzenfaser und besonders auf die Korksubstanz, aus welcher letzteren sie am besten rein gewonnen werden kann, wenn man 1 Thl. feingeraspelten Kork mit 6 Thln. Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. so lange erhitzt als noch rothe Dämpfe entweichen, wobei die Masse sich unter Aufschwellen und Ausscheidung einer wachsartigen Substanz auf der Oberfläche der Säure allmälig auflöst. Die erhaltene Lösung wird bei gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand mit vielem siedendem Wasser ausgezogen, die

Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft, wobei die Korksäure allmälig auskrystallisirt.

Die Korksäure krystallisirt in kleinen, zu runden Körnchen und warzenartigen Aggregaten vereinigten Kryställchen. Sie schmilzt bei 120—124° und sublimirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung, wobei sie einen sehr zum Husten reizenden Dampf bildet. In kaltem Wasser ist sie schwer, in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen dagegen sehr leicht auflöslich. Sie schmeckt sauer und bildet mit den Basen salzig schmeckende Salze, von denen beinahe nur die mit den Alkalien in Wasser löslich und dann krystallisirbar sind. Das Bleisalz und das Silbersalz sind weisse Niederschläge. Wird die korksaure Kalkerde $= CaO, C^8H^6O^3$ der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man das **Suberon** $= C^8H^7O$, eine farblose, bei 180° siedende, sehr angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Die Korksäure wird von mehreren Chemikern als zweibasische Säure $= 2HO, C^{16}H^{12}O^6$ betrachtet.

2. Pimelinsäure $= C^7H^6O^4 = HO, C^7H^5O^3 = 2HO, C^{14}H^{10}O^6$. Diese Säure bildet sich bei der Oxydation der Margarinsäure mit Salpetersäure nur in geringer Menge, dagegen entsteht sie nach *Laurent* hauptsächlich bei der Zersetzung der Oleinsäure (siehe diese) durch Salpetersäure; sie krystallisirt auch in weissen Körnern, schmilzt bei 134° und sublimirt in höherer Temperatur in seidenglänzenden fadenförmigen Krystallen ohne Zersetzung. Sie ist leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

3. Adipinsäure $= C^6H^5O^4 = HO, C^6H^4O^3 = 2HO, C^{12}H^8O^6$. Diese Säure bildet sich bei der Oxydation der Margarinsäure, besonders aber der Oleinsäure und des Wallrathfettes mit Salpetersäure. Sie krystallisirt ebenfalls in weissen körnigen Aggregaten, schmilzt bei 145°, nach Andern bei 130°, ist ohne Zersetzung sublimirbar und bildet ein federartig glänzend krystallinisches Sublimat. In Wasser, Alkohol, Aether und Salpetersäure ist sie leicht auflöslich. Sie soll eine zweibasische Säure sein.

4. Lipinsäure $= C^5H^4O^4 = HO, C^5H^3O^3 = 2HO, C^{10}H^6O^6$ bildet sich neben den oben genannten Säuren und neben Oenanthylsäure besonders bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure; sie krystallisirt in länglichen scharf zugespitzten Krystallblättern, besonders deutlich aus der alkoholischen Lösung. Sie schmilzt bei 140—145° und lässt sich sublimiren. In Wasser und besonders in Alkohol uud Aether ist sie in grosser Menge löslich.

Verbindungen: Die Margarinsäure und Stearinsäure sind sehr verbindungsfähig, obgleich sie sehr schwache Säuren sind. Sie bilden nur mit den Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche Salze, die aber durch viel Wasser in unlösliche saure Salze, die sich ausscheiden, zersetzt werden, während etwas von dem Alkali in die Lösung geht. (Siehe hierüber in dem Artikel über die Seifen.) Die Verbindungen mit den übrigen Metalloxyden sind in Wasser nicht, dagegen theil-

weise in Alkohol auflöslich. Kommt die Margarinsäure in dem Augenblicke, wo sie aus einer andern Verbindung ausgeschieden wird, mit wasserfreiem Ammoniak in Berührung, so bildet sich eine weisse, fettige, feste, bei 60° schmelzende, mit russender Flamme brennende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlösliche Substanz, das sogenante **Margaramid** $= H^2N + C^{34}H^{33}O^2$.

17. Stearophansäure und **Bassiasäure** $= C^{36}H^{35}O^3 = Staph\,O^3$.

Aequivalent = 275.

Diese beiden Säuren besitzen dieselbe Zusammensetzung. Die Stearophansäure $= HO, C^{36}H^{35}O^3$ wird aus den von den Schalen befreiten Kokkelskörnern dargestellt durch Ausziehen derselben mit Weingeist, Verseifen des hierbei erhaltenen Fettes mit Kali und Zersetzen der in siedendem Wasser aufgelösten Seife durch Salzsäure. Sie ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 68°, ist in Wasser und kaltem Alkohol nicht, in heissem Alkohol leicht löslich. Sie wird auch **Anamirtsäure** genannt.

Die Bassiasäure $= HO, C^{36}H^{35}O^3$ wurde von *Hardwick* in dem sogenannten, von *Bassia latifolia* herkommenden Bassiaöle abgeschieden. Sie schmilzt bei 70°, ist weiss, krystallinisch und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Zersetzung destilliren. Wird Chlorgas in die schmelzende Säure lange Zeit eingeleitet, so bildet sich die **Chlorbassiasäure** $= HO + C^{36}H^{25}Cl^{10}O^3$.

Nach den schon oben S. 198 mitgetheilten Untersuchungen von *Heintz* müssen die Namen „Stearophansäure" und „Bassiasäure" aufhören und an die Stelle derselben tritt die mit diesen Säuren in der Zusammensetzung und den Eigenschaften vollkommen identische Stearinsäure $= HO, C^{36}H^{35}O^3$. Die Kokkelskörner, so wie das Bassiaöl enthalten daher stearinsaures Glycyloxyd.

18. Moringasäure und Behensäure $= C^{44}H^{43}O^{3} = BehO^{3}$.

Aequivalent = 331.

Die Moringasäure wurde von *Walter* in dem Behenöl (von *Moringa aptera*) neben Behensäure aufgefunden und ihre Formel ist nach *Strecker* $= C^{44}H^{44}O^{4} = HO, C^{44}H^{43}O^{3}$. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 76°. Die Behensäure schmelze bei 53° und sei $= C^{30}H^{29}O^{3}$; ist jedoch noch nicht näher bekannt.

19. Cerosinsäure $= C^{48}H^{47}O^{3} = CosO^{3}$ (?).

Aequivalent = 359.

Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Cerosin (dem Wachse des Zuckerrohrs) mit Kalikalk auf 250° und Zersetzung der erhaltenen Masse durch Salzsäure. Die Cerosinsäure ist als Hydrat $= HO, C^{48}H^{47}O^{3}$ bekannt, sie ist weiss, krystallinisch und soll bei 93,5° (?) schmelzen. Nähere Angaben fehlen.

20. Cerotinsäure $= C^{54}H^{53}O^{3} = CtO^{3}$.

Aequivalent = 401.

Diese Säure ist nach *Brodie* in dem Bienenwachse und dem chinesischen Wachse enthalten und wird aus demselben dargestellt durch oftmaliges Behandeln von Bienenwachs mit der 4—5fachen Menge siedenden Alkohols, worauf beim Abkühlen der hierbei gewonnenen alkoholischen Lösungen Niederschläge entstehen, welche wieder oftmals mit siedendem Alkohol ausgezogen werden, bis sie bei 70° schmelzen. Dann werden sie in viel kochendem Alkohol gelöst und durch eine alkoholische heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt; der erhaltene Niederschlag wird durch Auskochen mit Alkohol und Aether vollständig gereinigt und ist dann reines cerotinsaures Bleioxyd. Dieses wird endlich durch Essigsäure zersetzt und die ausgeschiedene Cerotinsäure in heissem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese schmilzt bei 78—79° und erstarrt krystallinisch; sie ist weiss, und lässt man auf dieselbe im ge-

schmolzenen Zustande Chlorgas einwirken, so bildet sich **Chlorcerotinsäure** $= C^{54}H^{42}Cl^{12}O^4$. Die Cerotinsäure ist nur als Hydrat bekannt $= C^{54}H^{54}O^4 = HO, C^{54}H^{53}O^3$. Sie lässt sich ohne Zersetzung destilliren.

Dieselbe Säure hat *Brodie* auch aus dem chinesischen, wahrscheinlich ebenfalls von Insecten abstammenden Wachse dargestellt, doch schmilzt sie dann erst bei 81°.

21. Melissinsäure $= C^{60}H^{59}O^3 = MissO^3$.

Aequivalent = 413.

Wurde von *Brodie* aus dem im Alkohol unlöslichen Theile des Wachses erhalten durch Zusammenschmelzen desselben mit Kalihydrat oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, wobei neben palmitinsaurem Kali ein Stoff, das sogenannte Melissin (siehe dieses) frei wird, welches beim Erhitzen mit Kalikalk unter Wasserstoffgasentwicklung in die Melissinsäure $= C^{60}H^{60}O^4 = HO, C^{60}H^{59}O^3$ übergeht, eine Säure, die erst bei 88—89° schmilzt. (Siehe hierüber bei den Fetten und Wachsen.)

Erster Anhang zu der Reihe der Ameisensäure oder der Reihe der Fettsäuren.

Diesen Säuren, welche in ihrem Hydratzustande sämmtlich nach der allgemeinen Formel $C^nH^nO^4$ zusammengesetzt sind und also gleich viel Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff in steigenden Proportionen enthalten, schliessen sich nun noch eine Reihe von Säuren an, die in vielfacher Beziehung als Fettsäuren zu bezeichnen sind, doch nicht diese regelmässige Zusammensetzung zeigen und sich daher zu keiner so vollkommenen Reihe zusammenstellen lassen.

22. Butterölsäure $= C^{34}H^{30}O^4 = BulO^3$ (?).

Aequivalent = 266.

Diese Säure ist nur im Hydratzustande bekannt $= C^{34}H^{31}O^5 = HO, C^{34}H^{30}O^4$. Sie wurde von *Bromeis* in der Butter

aufgefunden und bildet die flüssige Säure derselben. Sie ist im reinen Zustande farblos oder gelblich und flüssig, zersetzt sich beim Erhitzen schon bei 100° und liefert ein sehr flüchtiges Destillationsproduct, aber keine Fettsäure (siehe Oelsäure). Sie besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren und wird dann dicklich; bei 15° absorbirte sie während 14 Tagen das 20fache Volumen. Die Zusammensetzung dieser Säure ist noch nicht mit Gewissheit bekannt.

23. Oleinsäure, Oelsäure $= C^{36}H^{33}O^{3} =$ OelO^{3}.

Aequivalent = 273.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Diese Säure ist nur als Hydrat $= C^{36}H^{34}O^{4} = HO,C^{36}H^{33}O^{3}$ bekannt und bildet einen Hauptbestandtheil der Fette und zwar ist sie der Bestandtheil des flüssigen Theiles derselben (siehe Fette). Die meisten natürlich vorkommenden, sowohl thierischen als vegetabilischen Fette und Oele enthalten diese Säure an Glycyloxyd gebunden; nur in den sogenannten trocknenden Oelen findet sich anstatt der Oelsäure eine andere Säure (siehe Olinsäure).

Die Darstellung der reinen Oleinsäure ist mit sehr vielen Schwierigkeiten verbunden, da diese Säure mit grösster Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich höher oxydirt. Nach *Gottlieb* verfährt man folgendermaassen: Man verseift Mandelöl mit Kali, zersetzt die erhaltene Seife durch Salzsäure, digerirt die ausgeschiedenen Fettsäuren, nämlich Oleinsäure gemengt mit sogenannter Margarinsäure, bei 100° mit Bleioxydhydrat und zieht die erhaltenen Bleioxydsalze mit Aether aus. In dem Aether löst sich nur das oleinsaure Bleioxyd, während das margarinsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Die ätherische Auflösung wird mit demselben Volumen Wasser und mit etwas überschüssiger Salzsäure längere Zeit geschüttelt, wodurch sich Chlorblei bildet, welches in dem Wasser gelöst bleibt, während die freie Oleinsäure in dem Aether bleibt. Die ätherische Auflösung wird dann in einem Strome von Wasserstoffgas abdestillirt und der erhaltene Rückstand, welcher ein Gemenge von reiner Oleinsäure mit oxydirter Oleinsäure ist, in eine Temperatur von —7° gestellt, wobei nur die reine Oleinsäure krystallisirt.

Die reine Oleinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, ölige, geruch- und geschmacklose, nicht sauer reagirende Flüssigkeit, welche bei + 4° zu weissen krystallinischen Nadeln erstarrt, welche oft erst wieder bei + 14° schmelzen. In Wasser ist sie wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich.

Zersetzungen: Die Oleinsäure mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, verändert sich im krystallinischen Zustande nur wenig, dagegen oxydirt sie sich äusserst rasch im flüssigen Zustande, wird gelb und nimmt einen ranzigen Geruch und Geschmack an, reagirt sauer und verwandelt sich in die sogenannte **oxydirte Oleinsäure** = $HO + C^{36}H^{33}O^{4}$. Bringt man die Oleinsäure bei 100° mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung eine neue Säure = $HO, C^{34}H^{32}O^{4}$.

Die Oleinsäure geht unter Mitwirkung sehr kleiner Mengen salpetriger Säure oder schwefliger Säure in eine neue isomere Substanz, in die sogenannte **Elaidinsäure** über. Die Elaidinsäure ist fest, farblos, sie krystallisirt in breiten blättrigen Krystallen und schmilzt bei 44°, in Wasser ist sie nur sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie reagirt sauer und bildet mit den Metalloxyden seifenartige Verbindungen, die in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich sind. Die Elaidinsäure ist nur theilweise ohne Zersetzung flüchtig; wird sie mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entweicht Wasserstoffgas und es bilden sich Essigsäure und Olidinsäure (siehe oben S. 194). Die salpetrige Säure ist nicht nur im Stande, die reine Oleinsäure in Elaidinsäure überzuführen, sondern alle Fette und Oele, welche oleinsaures Glycyloxyd, sogenanntes Olein, enthalten, werden ebenfalls fest, sobald man sie mit salpetriger Säure in Berührung bringt, indem sie sich in elaidinsaures Glycyloxyd, in das sogenannte Elaidin umwandeln, ein Verhalten, welches nur die oleinhaltigen Oele zeigen und das zuweilen benutzt wird, um diese Oele auf ihre Reinheit zu prüfen. Je rascher ein Oel krystallinisch erstarrt, wenn es mit salpetriger Säure in Berührung gebracht wird, um so reiner ist das in demselben enthaltene Olein. Wird die Elaidinsäure im geschmolzenen Zustande mit der Luft in Berührung gelassen, so verwandelt sie sich in eine neue flüssige Säure = $HO, C^{36}H^{33}O^{6}$.

Die Oleinsäure giebt bei der trockenen Destillation Producte, welche dieselbe vor allen andern Säuren auszeichnen. Ein kleiner Theil der Oleinsäure destillirt unverändert über; der grösste Theil derselben zersetzt sich unter Entwicklung von Kohlensäure und eigenthümlichen Kohlenwasserstoffen zu einer neuen Säure, welche als festes krystallinisches Sublimat erhalten wird, zu der interessanten **Fettsäure**, während zugleich Kohle zurückbleibt.

Die Fettsäure oder Sebacylsäure, auch Brenzölsäure = $HO, C^{10}H^{8}O^{3}$ bildet sich nach *Redtenbacher* allein nur bei der trockenen Destillation der Oleinsäure und aller derjenigen Fette, welche Olein, das heisst oleinsaures Glycyloxyd (siehe unten), ent-

halten. Die reine Fettsäure krystallisirt in sehr lockern, feinblätterigen, langen, glänzenden Krystallflittern, welche einen schwach sauern Geschmack besitzen, bei 127° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Ihr Dampf wirkt beim Einathmen äusserst scharf und kratzend und an diesem Verhalten lässt sich die Fettsäure leicht erkennen. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich, bildet mit den Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare, mit den schweren Metalloxyden beinahe unlösliche Salze. Durch längere Einwirkung von concentrirter Salpetersäure soll die Fettsäure nach *Schlieper* in Pyroweinsäure (?) übergehen. Nach den neuesten Untersuchungen von *Rowney* muss sie als zweibasische Säure $= C^{20}H^{18}O^{8} = 2\,HO,C^{20}H^{16}O^{6}$ betrachtet werden.

Die Oleinsäure wird durch Salpetersäure sehr heftig oxydirt und es werden je nach der Dauer der Einwirkung, wie bei der Margarinsäure (siehe S. 200), eine grosse Reihe von Säuren gebildet, wie: Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Oenanthylsäure; ausserdem bilden sich auch Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w.

Die Oleinsäure wird durch Schwefelsäure in derselben Weise verändert wie die Margarinsäure (siehe diese). Man kennt eine **Oleinschwefelsäure**, eine **Metaoleinsäure** und eine **Hydrooleinsäure**.

Wird die Oleinsäure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entstehen Essigsäure und Olidinsäuren (siehe diese S. 194) und es entwickelt sich Wasserstoffgas.

Die Oleinsäure mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, giebt ein öliges flüchtiges Destillat, **Oleon**.

Die Oleinsäure mit Schwefel längere Zeit erhitzt und dann destillirt giebt nach *Anderson* unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein eigenthümliches, durchdringend knoblauchartig riechendes, bei 71° siedendes Product, sogenanntes **Schwefelodmyl** $= C^{6}H^{6}S^{2}$, eine Substanz, die sich mit Schwefelquecksilber und Schwefelplatin vereinigen kann. (Dieselbe Substanz bildet sich nach *Anderson* auch aus den oleinhaltigen Oelen, sowie auch aus den trocknenden Oelen, wie z. B. aus Leinöl.

Verbindungen: Die Oleinsäure bildet mit den Metalloxyden weiche und schmierige Salze, welche in Alkohol und Aether leicht auflöslich sind.

Anhang zur Oleinsäure:

In der neuesten Zeit hat *Luck* ein dickflüssiges, völlig klares, dunkelgrasgrünes Oel aus der Farrnkrautwurzel, *Radix filicis*, abgeschieden und nennt dasselbe **Filixolin**; es besteht wahrscheinlich aus der Verbindung zweier Säuren mit Glycyloxyd. Es ist sehr schwer verseifbar und wird seine Seife durch Säuren zersetzt, so lässt sich mit Wasser eine flüchtige, widrig riechende, in Wasser lösliche Säure, die **Filosmylsäure** $= HO,C^{3}H^{2}O^{3}$ (?) abdestilliren.

Als Hauptbestandtheil der erhaltenen Seife scheidet sich aber bei der Zersetzung der Seife eine der Oelsäure ähnliche, hellgelbe, ölige, sauer reagirende, fast geruchlose Flüssigkeit aus, die **Filixolinsäure** $= HO,C^{42}H^{40}O^{4}$, welche bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie die Oelsäure liefert.

24. Ricinölsäure $= C^{36}H^{33}O^{5} = Rio\,O^{3}$.

Aequivalent = 289.

Diese Säure, deren Hydrat $= C^{36}H^{34}O^{6} = HO,C^{36}H^{33}O^{5}$, ist die flüssige Fettsäure des Ricinusöles und wird aus demselben ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Oleinsäure aus dem Mandelöle. Sie ist nach *Saalmüller* $= C^{38}H^{36}O^{6}$, erscheint als hellweingelbe, syrupdicke, geruchlose, kratzend schmeckende Flüssigkeit, welche erst bei —6 bis —7° zu kugeligen Aggregaten erstarrt (nach *Svanberg* und *Kolmodin* erstarrt sie schon bei 0°). Aus der Luft soll sie keinen Sauerstoff aufnehmen und nach *Saalmüller* auch durch salpetrige Säure nicht verändert werden. Nach *Boudet* erstarrt jedoch das Ricinusöl, wenn man salpetrige Säure hinzuleitet, zu einer weissen, festen, wachsartigen Masse, dem sogenannten **Palmin**, aus welchem eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 50° schmelzende Säure, die **Palminsäure**, ausgeschieden werden kann, welche sich wahrscheinlich ähnlich zu der Ricinölsäure verhält, wie die Elaidinsäure zur Oleinsäure.

Wird nach *Bonis* alkoholische oder wässerige Ammoniakflüssigkeit mit Ricinusöl einige Zeit digerirt, so bildet sich allmälig eine feste weisse Verbindung, welche warzenförmig krystallisirt, bei 66° schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich ist und von *Bonis* **Ricinolamid** $= C^{36}H^{35}NO^{4}$ (ricinölsaures Ammoniak, weniger 1 Aeq. Wasser) genannt wird. Wird das Ricinolamid mit Säuren behandelt, so wird es zu Ammoniak und zu Ricinölsäure, welche sich ausscheidet, zersetzt und für welche $C^{36}H^{34}O^{4}$ die richtige Formel ist. Wird das Ricinolamid mit Aetzkali zusammengeschmolzen, so entweicht Wasserstoffgas und es bildet sich Caprylalkohol (siehe diesen); es sublimirt **Fettsäure** und unzersetzte Ricinölsäure.

Die Ricinölsäure bildet krystallisirende, an der Luft unveränderliche Salze.

25. Döglingsäure $= C^{38}H^{35}O^{3} =$ Dög O^{3}.

Aequivalent = 287.

Das Hydrat dieser Säure $= C^{38}H^{36}O^{4} = HO, C^{38}H^{35}O^{3}$ ist von *Scharling* in dem Dögling der Faröer (der *Balaena rostrata*, dem *Hyperodon*) gefunden worden. Der Döglingthran absorbirt leicht Sauerstoff und wird dickflüssig. Durch salpetrige Säure wird er gleich den, Olein enthaltenden Oelen allmälig fest. Die Döglingsäure wird dargestellt durch Verseifen des Thranes mit Bleioxyd, Ausziehen der erhaltenen Masse mit Aether und Zersetzen der erhaltenen ätherischen Lösung des döglingsauren Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff. Diese Säure erstarrt schon einige Grade über 0° und schmilzt bei 16° zu einer klaren, öligen, Lackmuspapier röthenden, gelben Flüssigkeit. Wird der Döglingthran trocken destillirt, so erhält man neben andern Producten besonders einen Kohlenwasserstoff $= C^{12}H^{12}$.

26. Erucasäure $= C^{44}H^{41}O^{3} =$ Eru O^{3}.

Aequivalent = 329.

Das Hydrat dieser Säure $= C^{44}H^{42}O^{4} = HO, C^{44}H^{41}O^{3}$ wurde neben Oelsäure von *Darby* in dem fetten Oele des weissen und schwarzen Senfsamens aufgefunden. Die Erucasäure ist fest, krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 34°, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit den Basen.

27. Anacardsäure $= C^{44}H^{30}O^{5} =$ Ana O^{5}.

Aequivalent = 334.

Das Hydrat dieser zweibasischen Säure $= C^{44}H^{32}O^{7} = 2HO, C^{44}H^{30}O^{5}$ wurde von *Städeler* in dem balsamähnlichen braunen Körper, den die Frucht von *Anacardium* oder *Cassurium occidentale*, die sogenannte Elephantenlaus, Maha-

14

goninuss, Noix d'acajou, in ihrem *Pericarpium* einschliesst, aufgefunden. Die von den Kernen befreiten zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung abdestillirt, wobei eine rothbraune, ölige, geruchlose Flüssigkeit zurückbleibt, die aus Anacardsäure, Cardol (siehe unten) und etwas Ammoniak besteht. Die alkoholische Lösung dieses Gemenges wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, das erhaltene, in Weingeist unlösliche, anacardsaure Bleioxyd erst gereinigt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die reine Anacardsäure ist weiss, krystallinisch, geruchlos, von schwachem aromatischem Geschmacke; auf Papier erzeugt sie einen Fettfleck, bei 26° schmilzt sie, bei 100° nimmt sie einen eigenthümlichen Geruch an und in höherer Temperatur zersetzt sie sich vollständig. Sie reagirt sauer und bildet mit den Basen theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie wie die andern Fettsäuren zu Korksäure, Buttersäure etc. oxydirt.

Mit der Anacardsäure gemeinschaftlich findet sich in den Anacardiafrüchten ein eigenthümlicher, von *Städeler*

Cardol $= C^{42}H^{31}O^{4}$ genannter Körper. Das Cardol bleibt in der alkoholischen Lösung, aus welcher durch Bleioxydhydrat die Anacardsäure abgeschieden worden ist. Es ist eine schwach röthlichgelb gefärbte, beim Erwärmen schwach aber angenehm riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0,978 spec. Gew. Das Cardol ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, aus der atmosphärischen Luft nimmt es allmälig Sauerstoff auf und färbt sich dunkler rothgelb. Das Cardol besitzt schwach saure Eigenschaften und kann mit den Basen vereinigt werden. Durch Salpetersäure wird es oxydirt und in rothe Verbindungen übergeführt. Das Cardol ist besonders wichtig und interessant durch seine äusserst heftige und energische blasenziehende Wirkung. Eine ganz geringe Spur mit der Haut in Berührung gebracht, erzeugt schon eine Menge von Blasen. In grösserer Menge angewandt, bewirkt es sehr bösartige und gefährliche Geschwüre, die sich über den ganzen Körper erstrecken. Es scheint das Cardol in dieser Beziehung sogar das Cantharidin (siehe dieses) zu übertreffen, mit welchem es im Uebrigen sonst keine Eigenschaften gemein hat.

28. Olinsäure.

Die Olinsäure ist die Säure der sogenannten trocknenden Oele, besonders des Leinöles, Mohn-, Hanf-, Nussöles u. s. w. Sie ist noch nicht im reinen Zustande bekannt, da sie so äusserst leicht aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufnimmt. Sie ist eine ölige Säure und wird bei Berührung mit salpetriger Säure nicht fest wie die Oleinsäure.

Zweiter Anhang zu der Reihe der Ameisensäure und der Fettsäuren.

Die in Obigem betrachteten 28 Säuren finden sich in der Natur, mit Ausnahme der drei ersten Glieder, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, sowie auch des 27. Gliedes, der Anacardsäure, hauptsächlich nur im verbundenen Zustande vor in ganz indifferenten Substanzen, welchen man im gewöhnlichen Leben die Namen:

Fette Oele, Fette, Wachse

giebt. Diese gehören zu den allgemeinsten, im organischen Leben verbreitetsten und wichtigsten, überhaupt zu den für das Leben unentbehrlichsten Substanzen, welche existiren. Sie sind alle analog zusammengesetzt und nach der allgemein herrschenden Ansicht als Salze oder salzartige Verbindungen zu betrachten, bestehend aus einer zu der Reihe der Ameisensäure gehörenden Säure und aus einer organischen Basis. Nur einzelne Chemiker glauben, dass die Oele, Fette und Wachse indifferente Verbindungen seien, welche erst bei Behandlung mit starken Basen oder starken Säuren zersetzt werden zu einer Basis und einer Säure, welche letzteren jedoch nicht als Bestandtheile der Oele oder Fette, sondern als Zersetzungsproducte zu betrachten seien.

Wir betrachten die Fette als Salze, können jedoch nicht verschweigen, dass die Basen derselben im reinen Zustande noch nicht bekannt sind, sondern dass sie, sobald sie durch eine stärkere Säure aus dem Fette ausgeschieden werden, sogleich die Bestandtheile von einem oder mehreren Aequi-

valenten Wasser aufnehmen und dann als vollkommen indifferente Substanzen erscheinen, welche nicht mehr mit den Fettsäuren zu Fetten vereinigt werden können.

Die meisten Fette und fetten Oele enthalten merkwürdiger Weise ein und dieselbe Basis, welche man gewöhnlich **Glycyloxyd** oder **Lipyloxyd** nennt, und welche, sobald sie aus dem Fette abgeschieden wird, in einen ganz indifferenten Körper, das sogenannte **Glycerin** oder **Oelsüss** $= C^6H^8O^6$ übergeht (siehe dieses bei den indifferenten Stoffen der Zuckergruppe). Diese Basis glaubt man zusammengesetzt $= C^3H^2O$ und es würden sich dann bei ihrer Ausscheidung 2 Aeq. derselben mit 4 Aeq. Wasser zu Oelsüss vereinigen. Nach Andern ist die Basis $= C^6H^3O$, und hiernach würde sich bei der Ausscheidung dann 1 Aeq. mit 5 Aeq. Wasser zu Oelsüss verbinden. Welche Ansicht hier den Vorzug verdient, ist noch nicht möglich zu entscheiden.

Nur wenige Fette, wie z. B. das Wallrathfett, enthalten eine andere Basis als das Glycyloxyd; dagegen sind die Wachse dadurch besonders von den Fetten zu unterscheiden, dass sie neben eigenthümlichen Säuren stets auch eigenthümliche, zu den Säuren in nahem Verhältnisse stehende Basen enthalten.

I. Fette Oele und feste Fette.

Vorkommen: Die fetten Oele und die festen Fette sind im Pflanzenreiche ebenso sehr verbreitet wie im Thierreich. Wir finden keine Pflanze und kein Thier, welches nicht von diesen wichtigen Stoffen in allen Theilen seines Organismus mehr oder weniger grosse Quantitäten enthält. Die Fette finden sich jedoch in der Natur nie rein, nie einzeln, sondern stets zusammengemengt, so dass ein natürliches Fett oft aus 2, 3, 4 und mehr einzelnen Fetten besteht. Gewöhnlich findet man feste Fette mit flüssigen Fetten gemengt und je nachdem die ersteren oder die letzteren vorwiegend sind, ist das gemengte Fett fest, schmierig oder flüssig. Daher die unzählig vielen Varietäten der natürlichen Fette, die sonst aus denselben Fettgemengen, nur in verschiedenen Verhältnissen bestehen. In den Pflanzen finden sich die Fette in den verschiedensten Theilen, so z. B. in kleinen Tröpfchen in dem Inhalte der verschiedenen Zellen; besonders aber finden sich

die Fette in den Samen angehäuft, selten in den die Samen umgebenden Hüllen, wie z. B. bei den Oliven. In den Thieren finden sich die Fette überall, in allen thierischen Flüssigkeiten, Geweben und Gebilden.

Bildung und physiologische Bedeutung: Die Fette entstehen hauptsächlich aus Stärke, Dextrin, Zucker und hiermit verwandten Stoffen, nicht nur durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen, sondern auch durch die der Thiere. Man glaubte früher, dass der thierische Organismus nicht im Stande sei, selbst aus den stärkeartigen Substanzen Fett zu bilden, sondern dass er sein Fett durch seine Nahrung erhalte; doch ist jetzt mit Gewissheit bewiesen, dass der thierische Körper nicht nur aus Stärke u. s. w., sondern auch aus Proteinsubstanzen eine Bildung von Fett hervorzurufen vermag. Die Fette haben gewiss besonders für den thierischen Organismus eine hohe physiologische Bedeutung und man betrachtet dieselben hauptsächlich als wichtige sogenannte Respirationsmittel.

Darstellung: Viele Fette und Oele werden im Grossen auf rein mechanische Weise, doch allerdings in einem sehr unreinen Zustande gewonnen, nämlich durch blosses Auspressen der vorher gut getrockneten Pflanzentheile. Das erhaltene rohe Oel wird dann von den, in demselben enthaltenen schleimigen und stickstoffhaltigen, besonders das Ranzigwerden des Oeles bedingenden Stoffen theils durch blosses Klären befreit, wobei sich die Unreinigkeiten langsam zu Boden setzen und sich dann das Oel von denselben abgiessen lässt, theils raffinirt man diese Oele durch Vermischen mit 1—2 Procenten concentrirter Schwefelsäure, welche die Unreinigkeiten verkohlt und dann nach mehrtägiger Einwirkung durch Schütteln mit vielem warmem Wasser wieder entfernt wird. Die bei dem Abpressen des Oeles zurückbleibende feste Masse ist unter dem Namen Oelkuchen als vorzügliches Viehfutter bekannt. Diejenigen Fette, welche in den einzelnen Pflanzen in geringerer Menge enthalten sind, können durch Ausziehen dieser Pflanzen mit heissem Alkohol oder Aether dargestellt werden. Die thierischen Fette werden gewöhnlich aus dem zerkleinerten Fettgewebe theils mit, theils ohne Wasser ausgeschmolzen. Die bekannte Butter wird hauptsächlich durch anhaltendes heftiges Bewegen oder Schlagen der thierischen Milch gewonnen. Der gemeine Thran wird hauptsächlich durch Ausschmelzen der Speckhaut der Wallfische oder Robben gewonnen;

den Leberthran erhält man theils durch freiwilliges Ausfliessenlassen des in den Lebern der Stockfische und anderer Fische enthaltenen Oeles, theils auch durch Auspressen dieser Lebern.

So leicht die Oele und Fette sich im rohen Zustande darstellen lassen, so schwierig ist es, aus den rohen Fetten die einzelnen Fette, aus denen sie zusammengesetzt sind, rein auszuscheiden; ja in vielen Fällen ist es bis jetzt unmöglich gewesen, weil die einzelnen Fette in ihren Eigenschaften zu sehr übereinstimmen und sich oft nur durch eine verschiedene chemische Zusammensetzung und einen verschiedenen Schmelzpunkt von einander unterscheiden lassen.

Eigenschaften: Die Fette besitzen folgende übereinstimmende Eigenschaften. Sie sind sämmtlich leichter als das Wasser und besitzen ein spec. Gew. = 0,8 — 0,9. In Wasser sind sie unauflöslich, in kaltem Alkohol lösen sich wenige, hauptsächlich nur die fetten Oele auf, dagegen vermögen siedender Alkohol und Aether alle Fette aufzulösen; sie erzeugen auf Papier einen Fettfleck, sind leicht entzündlich und brennen mit hellleuchtender Flamme. Die festen Fette schmelzen in höherer Temperatur, und zwar liegt ihr Schmelzpunkt gewöhnlich 12—15° unter dem Schmelzpunkt der in denselben mit Glycyloxyd verbundenen Fettsäure. Die flüssigen Fette enthalten entweder als Hauptbestandtheil Olein und sind dann sogenannte nicht trocknende Oele, weil sie sich an der Luft selbst nach Jahre langem Stehen nicht verändern, oder sie enthalten als Hauptbestandtheil Olin und sind dann trocknende Oele, weil sie aus der Luft mit Begierde Sauerstoff absorbiren und sich allmälig in feste, spröde, rissige Massen umwandeln, welche vollkommen amorph sind. Diese Absorption erfolgt so energisch, dass oft Entzündung eintritt. Die sämmtlichen Fette lassen sich entzünden und brennen dann mit hellleuchtender Flamme. Sie sind nicht flüchtig (siehe über ihr Verhalten in höherer Temperatur bei den Zersetzungen). In der neuesten Zeit hat *Berthelot* mehrere Verbindungen von Glycyloxyd mit Säuren, z. B. mit Essigsäure, Baldriansäure, Benzoësäure, Fettsäure u. s. w. in der Weise dargestellt, dass er die trockene Säure mit syrupdickem Glycerin mengte, das Gemenge auf 100° erhitzte und durch dasselbe bei dieser Temperatur einige Stunden lang einen Strom von Chlorwasserstoffgas durchströmen liess, wobei

sich besonders nach längerem ruhigen Stehen die Glycyloxydverbindung bildet, welche durch Sättigen der Gemenge mit kohlensaurem Natron abgeschieden und durch wiederholtes Waschen gereinigt wird. Die einzelnen Fette besitzen jedoch immerhin wieder sehr verschiedene Eigenschaften, weshalb hier eine kurze Aufzählung der wichtigsten derselben folgt:

1. **Acetin, essigsaures Glycyloxyd** ist noch nicht mit Bestimmtheit in der Natur getroffen worden. Künstlich nach der Methode von *Berthelot* dargestellt ist es eine durchsichtige, farblose, ölartige, neutrale, in Wasser leicht lösliche, angenehm dem Essigäther ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich bei vorsichtiger Destillation ohne merkliche Zersetzung verflüchtigt. Das Acetin schmeckt anfangs zuckerartig, später pikant und ätherartig. Nach *Berthelot* wäre es möglich, dass der Leberthran, der bei der Verseifung Essigsäure entwickelt, Acetin enthielte. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt das Acetin in Essigsäure und Glycerin (siehe unten Oelsüss).

2. **Butyrin, buttersaures Glycyloxyd** findet sich in der Butter als Gemenge von buttersaurem, capron-, caprin- und caprylsaurem Glycyloxyd und wird durch Ausziehen der Butter mit kaltem Alkohol gewonnen, enthält jedoch auch immer Butterolein. Es ist flüssig und erstarrt bei 0°, riecht nach Butter. Künstlich kann es nach *Pelouze* durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Gemenge von Buttersäure und Glycerin dargestellt werden.

3. **Delphinin, valeriansaures Glycyloxyd** findet sich besonders, doch mit Olein vermengt, in dem Oel von *Delphinus globiceps,* riecht schwach und wird durch Säuren und Alkalien zersetzt.

4. **Coccin** und **Laurostearin, Pichurin, laurostearinsaures Glycyloxyd.** Das Fett des Cocosnussöles, der Lorbeeren und der Pichurimbohnen ist grösstentheils laurostearinsaures Glycyloxyd, ebenfalls vermengt mit Olein. Das Coccin ist weiss, krystallinisch und schmilzt bei 24—25°. Das Laurostearin ist ebenfalls weiss und krystallinisch und schmilzt bei 44—45°.

5. **Myristicin, myristicinsaures Glycyloxyd** wird durch Ausziehen der Muscatbutter mit Alkohol gewonnen, ist weiss, krystallinisch und schmilzt bei 31°.

6. **Palmitin, palmitinsaures Glycyloxyd** findet sich im Palmöl, im Ricinusöl, im Menschenfette etc. hauptsächlich neben

Olein, ist überhaupt nach *Heintz* sehr verbreitet. Das aus dem Palmöl dargestellte ist weiss, krystallinisch und schmilzt bei 50°. Die Palmitinsäure findet sich im Wallrath an eine andere Basis gebunden (siehe Cetyloxyd).

7. **Der chinesische Pflanzentalg, stillistearinsaures Glycyloxyd** schmilzt bei 37°, ist leicht in Aether, wenig in kaltem Weingeist auflöslich.

8. **Margarin, margarinsaures Glycyloxyd** ist ein Hauptbestandtheil der meisten Oele und weicheren Fette; so wird es aus dem Baumöl gewonnen durch Auspressen bei 0°, wobei das Olein grösstentheils abfliesst, während das erstarrte Margarin zurückbleibt. Auch in der Butter, dem Menschenfette u. s. w. findet sich das Margarin. Bemerkenswerth ist noch das Vorkommen in der sogenannten Shea-Butter, welche im westlichen Afrika durch Auskochen des Kernes einer Frucht von einem Baume gewonnen wird, der viel Aehnlichkeit mit einer amerikanischen Eiche haben soll. Diese Butter schmilzt bei 43°, ist in Aether leicht, in heissem Alkohol schwerer löslich und enthält grösstentheils Margarin.

Das reine Margarin schmilzt bei 48°, ist in Aether und heissem Alkohol löslich. Nach den neuesten ausgezeichneten Untersuchungen von *Heintz* über die Fette giebt es kein Margarin, indem alle Fette, welche man als margarinsaures Glycyloxyd bezeichnet, Gemenge oder chemische Verbindungen von palmitinsaurem und von stearinsaurem Glycyloxyd sind. (Siehe S. 198.)

9. **Stearin, stearinsaures Glycyloxyd** wird aus dem Hammeltalg oder aus den Kakaobohnen durch Ausziehen mit kaltem Aether dargestellt, wobei das reine Stearin als durchscheinende, sehr spröde weisse Masse zurückbleibt. Es ist nur in siedendem Alkohol und siedendem Aether auflöslich und schmilzt bei 62°; doch hat *Heintz* in der neuesten Zeit gezeigt, dass dieses Stearin noch mindestens aus zwei verschiedenen Fetten besteht. Nach *Arzbächer* besteht das Stearin des Ochsentalges aus 1 Aeq. Glycerin und 2 Aeq. Stearinsäure weniger 8 Aeq. Wasser, das Stearin des Hammeltalges aber aus 1 Aeq. Glycerin und 2 Aeq. Stearinsäure weniger 4 Aeq. Wasser.

10. **Stearophanin, stearophansaures Glycyloxyd** wird erhalten durch Ausziehen der Kokkelskörner mit Aether, ist weiss,

krystallinisch, schmilzt bei 35—36° (ist nach *Heintz* identisch mit dem Stearin).

11. **Bassiaöl** ist gelb, hat Butterconsistenz, schmilzt bei 27—29° und enthält grösstentheils Stearin.

12. **Olein, oleinsaures Glycyloxyd** konnte noch nicht ganz rein dargestellt werden. Es ist das Oel der nicht trocknenden Oele und finde sich hauptsächlich im Mandelöle, Olivenöle, Rüböle, Haselnussöle, Buchöle, in dem Fischthran und gemengt mit vielen festen Fetten, auch im Menschenfett, Schweineschmalz, Ochsenfett u. s. w. Das Olein ist farblos und flüssig. Bei Berührung mit salpetriger Säure wird es wie die reine Oleinsäure fest und krystallinisch und es bildet sich das **Elaidin** oder elaidinsaure Glycyloxyd, welches blendend weiss und krystallinisch ist und bei 36° schmilzt. In Alkohol ist es ganz unlöslich, in Aether löst es sich dagegen leicht auf.

13. **Ricinolein, ricinölsaures Glycyloxyd** ist der Hauptbestandtheil des flüssigen Theiles des Ricinusöles.

14. **Olin, olinsaures Glycyloxyd** ist der Hauptbestandtheil der trocknenden Oele und findet sich hauptsächlich in dem Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl und vielen andern seltneren Oelen.

Von allen diesen Fetten sind Olin, Olein, Margarin (siehe oben S. 216) und Stearin als die allgemeinen Fette des Pflanzen- und Thierreiches zu bezeichnen; das Vorkommen der übrigen Fette ist ein sehr beschränktes und vereinzeltes. Besonders aber spielen Olein, Palmitin (siehe oben) und Stearin eine wichtige Rolle; sie finden sich beinahe in allen natürlichen Fetten auf die verschiedenste Weise gemengt und charakterisiren dieselben. Die festesten Fette enthalten viel Stearin, die weicheren und schmierigen viel Palmitin und die flüssigen viel Olein, oder wenn sie eintrocknen an der Luft, viel Olin.

An diese kurze Beschreibung der wichtigsten Fette schliessen wir hier noch einige ganz entschiedene Fette an, welche jedoch ihrer Constitution nach noch nicht bekannt sind.

15. **Gehirnfett.** Das Gehirnfett, so wie die Nervensubstanz überhaupt, besteht ebenfalls aus verschiedenen Fetten; es enthält sehr viel Margarin, Olein, Cholstearin, ausserdem auch albuminartige Stoffe und zwei besondere, wahrscheinlich

an Natron gebundene Fettsäuren, nämlich die von *Fremy* so genannte

Cerebrinsäure, welche hauptsächlich in dem ätherischen Auszuge des Gehirnes enthalten ist und von *Gobley* auch im Eidottersafte aufgefunden wurde; sie erscheint als blendend weisses körniges Pulver, in kaltem Alkohol und Aether ist sie nicht auflöslich, dagegen löst sie sich leicht beim Sieden darin auf. Sie bildet mit den Basen in Wasser unlösliche Salze und soll 2,3 Procent Stickstoff und 0,9 Procent Phosphor enthalten.

Die **Oleophosphorsäure** ist nach *Fremy* ebenfalls in dem ätherischen Auszuge des Gehirnfettes enthalten, gebunden an Natron. Sie ist klebrig, gelblich, leicht entzündlich, in kaltem Alkohol nicht, dagegen leicht in siedendem löslich. Wird sie längere Zeit mit Wasser oder mit alkoholischen Lösungen von Säuren und Alkalien gekocht, so zerfällt sie nach *Gobley* in Oelsäure und Glycerinphosphorsäure (siehe diese). Eine solche Zersetzung soll auch bei der Gehirnerweichung vor sich gehen.

16. **Gallenfett, Cholesterin** $= C^{81}H^{69}O^{3}$ oder $= C^{37}H^{32}O$. Das Gallenfett findet sich in den meisten thierischen Flüssigkeiten, es wurde zuerst von *Green* in den Gallensteinen als Hauptbestandtheil derselben entdeckt, es ist im Blute normal enthalten, ebenso im Gehirn. Häufiger findet sich das Gallenfett in pathologischen Fällen, besonders in hydropischen Exsudaten, sowie auch zuweilen in verschiedenen Medien des Auges. Man stellt es am besten durch Ausziehen von Gallensteinen mit siedendem Alkohol dar, wobei dasselbe beim Erkalten der filtrirten Lösung herauskrystallisirt; es ist fest, weiss und krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, die unter dem Microscope als dünne rhombische Tafeln erscheinen; es schmilzt bei 145° und erstarrt erst bei 105° krystallinisch, bei 360° lässt es sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren, in Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether auf.

Das Cholesterin wird durch Alkalien nicht zersetzt, dagegen kann es durch andere Agentien leicht verändert werden; so färbt es sich mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° roth und zerfällt nach *Zwenger* in drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, sogenannte **Cholesteriline**, wovon der eine $= C^{32}H^{26}$ eine erdige, amorphe, bei 240° schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Substanz, der zweite $= C^{27}H^{22}$ eine gelbe, amorphe, harzige, bei 127° schmelzende, in der Hitze sich zersetzende Substanz und

der dritte $= C^{22}H^{18}$ eine glänzende, krystallinische, blätterige, bei 255° schmelzende, in der Hitze sich zersetzende Verbindung ist. — Aehnlich wirkt die concentrirte Phosphorsäure auf das Gallenfett, sie bildet nach *Zwenger* ebenfalls zwei Kohlenwasserstoffe, sogenannte **Cholesterone.** Salpetersäure zersetzt das Gallenfett nach und nach vollständig und bildet daraus **Cholstearinsäure** $= HO, C^8H^4O^4$, eine gummiartige, säuerlich bitter schmeckende, zerfliessliche, mit den Alkalien unkrystallisirbare Salze bildende Säure. Ausserdem werden bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Gallenfett noch Capronsäure, Buttersäure, Essigsäure und Oxalsäure gebildet. Durch Chlor wird das Cholesterin zersetzt und neue chlorhaltige Verbindungen gebildet.

Das Cholesterin konnte bis jetzt mit keinem andern Körper vereinigt werden.

17. **Ambrafett, Ambrin.** Das Ambrafett findet sich in der Ambra, welche wahrscheinlich ein krankhaftes Product von *Physeter macrocephalus* ist, und wird aus derselben durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Es ist weiss, fasrig, krystallinisch, schmilzt bei 35° und sublimirt schon bei 100°, es besitzt einen sehr angenehmen Geruch, ist in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich und wird durch Alkalien nicht verändert. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige flüchtige Säure, die sogenante **Ambrasäure** $= C^{21}H^{18}N^5O^3$ (?), umgewandelt.

18. **Castorin** ist das Fett des *Castoreum* oder Bibergeils und wird ebenfalls aus letzterem durch Auskochen mit Alkohol gewonnen; es riecht und schmeckt eigenthümlich, ist in Wasser unlöslich, flüchtig, wird durch Alkalien nicht verändert, dagegen von Salpetersäure in eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure, **Nitrocastorinsäure,** übergeführt.

19. **Lithofellinsäure** $= HO, C^{40}H^{36}O^7$. Diese Säure ist bis jetzt nur in den sogenannten Bezoaren, welche hauptsächlich aus dem Darme, zuweilen auch aus dem Magen mehrerer im Oriente einheimischer Ziegengattungen stammen, gefunden worden. Die Bezoare werden mit Kalilauge ausgekocht, die erhaltene Lösung durch Salzsäure übersäuert und die ausgeschiedene Säure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt in kleinen sechsseitigen, gerade abgestumpften Prismen, schmilzt bei 205°, an der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich in aromatisch riechenden, weissen, leicht entzündlichen und mit hellleuchtender russender Flamme brennbaren Dämpfen; sie ist am leichtesten in heissem Alkohol, nur wenig in Aether und in Wasser gar

nicht auflöslich. Mit den Basen kann sie Salze bilden. Durch Reiben wird sie stark elektrisch.

Anwendung: Die Fette werden zu sehr vielen verschiedenen Zwecken angewandt. Viele derselben sind unentbehrliche Nahrungsmittel, wie z. B. die Butter, Schmalz u. s. w., andere dienen zur Beleuchtung oder Leuchtgasbereitung, wie besonders das Olivenöl, Rüböl, Talg, Stearin, in nördlichen Ländern auch der Thran, in China das chinesische Pflanzentalg u. s. w. Sehr viele Fette und Oele dienen zur Seifenfabrikation (siehe Zersetzung der Fette durch Alkalien, Seifen), so im Süden das Olivenöl, die gewöhnlichen Fette und Oele, dann auch in einzelnen Fällen das Cocosnussöl, Palmöl. Die nicht trocknenden Oele sind oft sehr wichtig zum Einölen der Maschinen (Uhrwerke etc.). Die trocknenden Oele dienen zur Bereitung mancher Farben, der Firnisse, Druckerschwärze u. s w. Eine sehr wichtige Anwendung besitzen einige Fette in der Medicin, so besonders der Leberthran, der eines der gebräuchlichsten Arzneimittel ist. Die Anwendung der Fette ist eine unerschöpfliche.

Zersetzungen: Die Fette und Oele erleiden eine sehr verschiedenartige Zersetzung je nach der Säure, welche sie enthalten, und es wurde auch bei der Beschreibung der einzelnen, Fette bildenden Säuren auf die Zersetzungsproducte hinreichende Rücksicht genommen. Hier sind daher nur einige allgemeine Zersetzungen hervorzuheben.

1. *Die Fette in höherer Temperatur.*

Wie schon oben erwähnt wurde, enthalten die Fette mit wenigen Ausnahmen ein und dieselbe Basis, nämlich das sogenannte, allerdings im isolirten Zustande noch unbekannte Glycyloxyd. Alle glycyloxydhaltigen Fette geben ohne Ausnahme bei der trockenen Destillation ein sehr charakteristisches Product, welches durch Zersetzung des Glycyloxydes entsteht, nämlich:

Das **Acrolein** $= C^6H^4O^2 = HO, C^6H^3O$ (Acryloxydhydrat). Dieser interessante Körper ist schwer im reinen Zustande zu erhalten. Am besten gelingt dieses durch Destillation von reinem Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure in einem Strome von Kohlensäuregas. Das Destillat wird in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen, mit Bleioxyd bei möglichstem Abschlusse der Luft digerirt und auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrome auf etwa 60° erwärmt, wobei das reine Acrolein übergeht.

Das Acrolein ist eine farblose, wasserhelle, neutrale, das Licht stark brechende, schon bei 52° siedende Flüssigkeit von schmerzhaft brennendem Geschmacke und durchdringendem, unausstehlich beissendem, namentlich die Augen und die Respirationsorgane

äusserst heftig reizendem Geruche. (Dieser Geruch lässt sich bei der trockenen Destillation eines jeden glycyloxydhaltigen Fettes beobachten, z. B. auch wenn solche Fette auf dem heissen Ofen anbrennen.) Das Acrolein ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen auflöslich, es ist leichter als Wasser, lässt sich leicht entzünden und brennt mit heller russender Flamme. Mit Salpetersäure findet eine Einwirkung unter schwacher Verpuffung statt, ebenso mit Kali. Wird das Acrolein durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt es in Kohle, Wasser und Kohlenwasserstoffe.

Von besonderem Interesse ist die leichte Umsetzbarkeit des Acroleins. Dasselbe geht nämlich bei längerem Liegen, selbst in vollkommen luftdicht verschlossenen Gefässen, in einen weissen, feinen, lockern, ein amorphes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver darstellenden Körper, in das sogenannte **Dysacryl** = $C^{10}H^7O^4$, über. Dieses ist vollkommen indifferent, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien ganz unauflöslich.

Das Acrolein entzieht sehr leicht auch andern Körpern Sauerstoff; auch aus der Luft nimmt es mit grosser Begierde Sauerstoff auf und bildet **Acrylsäure** = $HO, C^6H^3O^3$. Wenn man z. B. Acrolein mit Silberoxyd in Berührung bringt, so wird augenblicklich metallisches Silber ausgeschieden; aber in der Auflösung befindet sich acrylsaures Silberoxyd, welches in schönen weissen seidenglänzenden Krystallnadeln von scharfem Metallgeschmacke erhalten wird. Dieselben sind besonders dadurch charakteristisch, dass sie sich beim Erhitzen auf 100° schwärzen und unterscheiden sich deshalb vom ameisensauren Silberoxyd, was sich bei niedrigerer Temperatur, und vom essigsauren Silberoxyd, das sich in höherer Temperatur zersetzt. Wird das acrylsaure Silberoxyd in der Kälte durch trockenes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so erhält man das reine Acrylsäurehydrat als eine wasserhelle, angenehm sauer riechende und schmeckende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche etwas über 100° unverändert destillirt und durch oxydirende Stoffe leicht in Essigsäure und Ameisensäure übergeführt wird. Die Acrylsäure steht zu dem Acrolein in demselben Verhältnisse wie die Essigsäure zu dem Aldehyd, und man könnte deshalb das Acrolein auch Acrylaldehyd nennen.

2. *Die Fette mit stärkeren Basen:*

Seifen und Pflaster.

Die Seifen.

Die Fette und fetten Oele (mit Ausnahme des Gehirnfettes, des Cholesterin, des Ambrafettes, Castorin, der Lithofellinsäure und Anacardsäure), welche in Obigem betrachtet wurden, erleiden durch die starken Alkalien, besonders durch Kalilauge und Natronlauge sehr rasch eine Veränderung, indem die Säure des Fettes an das Kali und das Natron geht und auf diese Weise eine sogenannte **Seife**, d. h. ein fettsaures Kali- oder Natronsalz entsteht, während zugleich die Basis des Fettes sich unter Aufnahme von

Wasser als Glycerin oder Oelsüss ausscheidet. Der hierbei stattfindende Zersetzungsprocess ist also ein höchst einfaches Beispiel einer sogenannten einfachen Wahlverwandtschaft, wobei das stark basische Kali oder Natron die schwächere Basis von den fetten Säuren verdrängt. Man erhält bei der Behandlung der Fette mit Kali- oder Natronlösung, bei der sogenannten **Verseifung**, die gewöhnlich nur in der Siedhitze vollständig erfolgt, eine zähe, schleimige, durchscheinende Auflösung, welche die gebildete Seife nebst dem ausgeschiedenen Glycerin und dem überschüssigen Alkali gelöst enthält. Setzt man nun zu dieser Auflösung Kochsalz oder andere Salze hinzu, so wird, indem sich die Salze in dem Wasser auflösen, die Seife, also das Kali- oder Natronsalz der fetten Säuren des angewandten Fettes, auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden, während das Glycerin in der salzhaltigen wässerigen Lösung zurückbleibt.

Die Eigenschaft der Seifen hängt von den Eigenschaften der fetten Säuren ab, die sie enhalten und ihre Verschiedenheit bezieht sich hauptsächlich auf einen verschiedenen Grad der Härte. Die Seife wird um so weicher, je mehr Oleinsäure ein Fett enthielt; sie wird um so fester, je mehr Margarinsäure und Stearinsäure in einem Fette vorkam. Man hat ferner gefunden, dass die Kaliseifen stets etwas weicher und schmieriger sind als die Natronseifen. Die Seifen, welche man gewinnt durch Ausscheiden aus ihrer Lauge vermittelst überschüssigen Kochsalzes, was man **Aussalzen** nennt, heissen gewöhnlich **Kernseifen**, zum Unterschiede von den Seifen, die mit concentrirter Lauge dargestellt und dann nicht ausgesalzt werden, daher die ganzen Bestandtheile der Lauge noch enthalten. Die Lauge, welche nach dem Aussalzen zurückbleibt und nun hauptsächlich das Kochsalz, das überschüssige Alkali und das Glycerin enthält, wird Unterlauge genannt.

Die Seifen werden bekanntlich allgemein zum Reinigen und Waschen der verschiedensten Gegenstände benutzt, da sie in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, fettige Stoffe und Unreinigkeiten aufzulösen und namentlich von Zeugen zu entfernen. Sie sind in wenig reinem Wasser ohne Zersetzung vollständig zu einer schleimigen klaren Flüssigkeit auflöslich; so wie sie aber mit viel Wasser in Berührung kommen, so scheidet sich ein unlösliches, zweifach, dreifach oder vierfach fettsaures Salz aus, während freies Alkali in die Lösung geht und sehr viel dazu beiträgt, das Reinigungsvermögen der Seifen noch zu erhöhen. Das auf nächster Seite folgende Schema giebt ein Beispiel der Zersetzung der Seife durch viel Wasser.

Die Pflaster.

Während man unter Seifen die Verbindungen der fetten Säuren mit den Alkalien versteht, so sind Pflaster die Verbindungen der fetten Säuren mit den schweren Metalloxyden. Diese sind in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur theilweise löslich. Erwähnungswerth ist wegen seiner medicinischen Anwendung das Bleipflaster. Dieses wird dargestellt durch Digestion von 5—6 Theilen reinem Bleiweiss (Bleioxydhydrat verbunden mit kohlensaurem Bleioxyd)

4 Aeq. Natronseife mit viel Wasser =

4 Aeq. Natron: 1 Aeq. Natron; 3 Aeq. **Natron** lösen sich in dem vorhandenen Wasser auf.

4 Aeq. fette Säure (Margarinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure).

1 Aeq. Natron + 4 Aeq. fette Säure = 1 Aeq. **vierfach saures Salz** des Gemenges der fetten Säuren scheidet sich aus.

mit 9 Theilen Baumöl und etwas Wasser und durch beständiges Umkneten der sich bildenden Masse. Es ist in der Kälte eine weisse, spröde, leicht zerreibliche Masse, wird aber in der Hitze weich, zäh, pflasterartig und lässt sich in die feinsten Fäden ausziehen.

II. Wachse.

Vorkommen und Bildung: Die Wachse finden sich sowohl im Pflanzenreiche wie im Thierreiche und sie werden durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen und Thiere in ähnlicher Weise aus Zucker, Stärke und ähnlichen Substanzen erzeugt wie die Fette. Auch die Wachse finden sich wie die Fette in der Natur nie rein, sondern wir beobachten, dass sie gleich den natürlichen Fetten Gemenge mehrerer verschiedener Körper sind.

Darstellung: Die Wachse werden theils durch Ausschmelzen, theils durch Ausziehen mit siedendem Alkohol oder Aether gewonnen. Das Bienenwachs enthält dann stets noch einen Farbstoff beigemengt, von welchem es nur durch Bleichen an der Sonne oder schneller durch Chlor befreit werden kann.

Eigenschaften und Constitution: Die Wachse sind gewöhnlich härter, spröder und schwerer schmelzbar als die Fette. Die Wachse sind in Wasser unlöslich, in Alkohol lösen sie sich kaum in der Kälte, gewöhnlich in der Siedhitze; in Aether sind sie auflöslich. Die Wachse sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; sie liefern bei der trockenen Destillation weder Fettsäure noch Acrolein, sondern namentlich eine grosse Menge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und zwar theils gasförmige, theils flüssige, theils feste. Was die Constitution der Wachse betrifft, so sind dieselben, wie es

durch die neuern Untersuchungen hervorgeht, ebenfalls wie die Fette hauptsächlich als salzartige Verbindungen zu betrachten, welche jedoch neben der ihnen eigenthümlichen fetten Säure kein Glycyloxyd, sondern eine andere Basis enthalten. Nur wenige Wachse sind indess näher untersucht worden, wie folgende kurze Aufzählung derselben ergiebt:

1. **Bienenwachs.** Schon oben S. 203 wurde bei den Säuren die fette Säure des Bienenwachses, die sogenannte Cerotinsäure, beschrieben. Das reine Bienenwachs ist weiss, geruch- und geschmacklos, von spec. Gew. = 0,96. Bei 0° ist es hart und sehr spröde, bei 30° wird es weich, sehr biegsam und ductil und bei 66° schmilzt es zu einer öligen klaren Flüssigkeit. Es ist nur in siedendem Alkohol und Aether auflöslich. Es ist leicht entzündlich, brennt mit hellleuchtender Flamme, weshalb die Wachslichter so beliebt sind. Nach *Brodie's* vortrefflichen Untersuchungen enthält das Wachs die schon erwähnte Cerotinsäure, welche durch öfteres Auskochen mit Alkohol ausgezogen werden kann, während dann eine grünliche, bei 64° schmelzende Substanz, das sogenannte Myricin, ungelöst zurückbleibt. Ausserdem glaubt *Brodie* in dem Wachse in geringer Menge noch eine andere, der Margarinsäure ähnliche Säure gefunden zu haben; doch scheint das Bienenwachs von verschiedenen Ländern eine verschiedene Zusammensetzung zu haben; so fand *Brodie* in Bienenwachs von England 20 Procent, in Bienenwachs von Ceylon dagegen gar keine Cerotinsäure.

Das Myricin ist das eigentliche Fett des Wachses und kann nach *Brodie* durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether in büschelförmigen Krystallen erhalten werden, welche sich in Alkohol schwierig auflösen und erst bei 87,5° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird das Myricin verseift und es bildet sich palmitinsaures Kali, während eine alkoholartige Verbindung, das sogenannte Melissin ausgeschieden wird (siehe Melissin bei der Reihe der Alkohole). Es muss daher das Myricin als palmitinsaures Melissyloxyd betrachtet werden. Die oben S. 294 beschriebene Melissinsäure ist nicht in dem Bienenwachse enthalten, sondern bildet sich erst bei der Erhitzung des Melissin mit Kalikalk. Bei der trockenen Destillation des Bienenwachses bilden sich Essigsäure, Metacetonsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure; ferner viele Kohlenwasserstoffe, worunter besonders von *Brodie*

ein fester, krystallisirbarer, bei 56° schmelzender Körper, das sogenannte **Melen** $= C^{60}H^{60}$, untersucht worden ist. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure soll das Wachs in ähnlicher Weise zu Pimelinsäure, Adipinsäure etc., Bernsteinsäure oxydirt werden, wie die Margarinsäure und Oleinsäure.

2. **Chinesisches Wachs**: Das chinesische Wachs ist nach den neuesten Angaben von *St. Julien* kein vegetabilisches Wachs, sondern dasselbe stammt wie das Bienenwachs von Insekten ab und wird wie dieses zwischen den Bauchringen derselben ausgeschwitzt. Es schmilzt bei 82°, ist in heissem Alkohol und heissem Aether sehr schwer auflöslich, dagegen löst es sich leicht in Steinöl, es ist weiss und krystallinisch, zersetzt sich bei der trockenen Destillation. Wird das chinesische Wachs mit Aetzkali zusammengeschmolzen, so wird es rasch zerlegt zu einem alkoholartigen Körper, dem Cerotin (siehe Reihe der Alkohole), und zu Cerotinsäure (siehe oben S. 203). *Brodie* betrachtet dasselbe somit als cerotinsaures Cerotyloxyd $= C^{108}H^{108}O^4 = C^{54}H^{55}O + C^{54}H^{53}O^3$. Wird es der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich neben anderen Producten ein fester, krystallinischer, bei 57—58° schmelzender Kohlenwasserstoff, das **Ceroten** $= C^{54}H^{54}$, welches sich bei längerem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre allmälig in eine Flüssigkeit umwandelt.

3. **Wachs des Zuckerrohres**: Das Zuckerrohr enthält besonders auf seiner Oberfläche eine bedeutende Menge eines Wachses, welches häufig auch Cerosin genannt wird. Es schmilzt bei 82°, ist in siedendem Alkohol leicht, in siedendem Aether sehr schwer auflöslich, geruch- und geschmacklos. Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird es in Cerosinsäure (siehe S. 203) übergeführt.

4. **Wachs der Rinde der Korkeiche**: Das Korkwachs ist gelb, krystallinisch, leicht entzündlich, in Alkohol leicht auflöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen.

5. **Blattwachs**: findet sich mit dem Farbstoffe, dem sogenannten Chlorophyll, besonders in den Zellen der grünen Blätter.

6. **Carnaubawachs**: findet sich als dünner Ueberzug auf den Blättern der Carnauba-Palme.

7. **Palmenwachs**: findet sich auf der Rinde von *Ceroxylon andicoila*. Es schmilzt bei 70°.

8. **Myricawachs**: wird durch Auskochen der Beeren von *Myrica cerifera* mit Wasser erhalten, ist grün, hart und leicht brüchig, schmilzt schon bei 37—38° und enthält nach *Chevreul* Margarinsäure, Oleinsäure und Glycyloxyd, doch, wenn sich diese Angabe bestätigen sollte, wahrscheinlich nur als verhältnissmässig geringe Beimengung.

9. **Wallrath, Walrath,** Sperma ceti, Cetaceum: Das Wallrathfett schliesst sich ganz an die Wachse an, indem es ebenfalls die Fettsäuren an eine besondere Basis, das sogenannte Cetyloxyd (siehe dieses), gebunden enthält. Es findet sich in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener *Physeter-* und *Delphinus*-Arten gemengt mit Olein, von welchem es sich durch Umkrystallisiren trennt und dann weiter durch Auspressen gereinigt werden kann. Das Wallrath krystallisirt in grossen, glänzend weissen, biegsamen Krystallblättern. Sein spec. Gew. ist bei 15° = 0,943. Bei 44,8° schmilzt dasselbe. Es löst sich nur schwer in kochendem Alkohol, dagegen leicht in Aether. Die Säuren, welche im Wallrath an das Cetyloxyd gebunden vorkommen, sind besonders von *Heintz* (siehe S. 194) daraus abgeschieden und näher untersucht worden.

Zersetzungen: Was die Zersetzungen der Wachse betrifft, so sind dieselben schon im Einzelnen besprochen worden und solche allgemein durchgreifende Merkmale, wie sie bei den Fetten sich beobachten lassen, fehlen allerdings noch bei den Wachsen, da diese Körper noch sehr wenig bekannt sind.

3. Reihe der Benzoësäure.

Diese Reihe umfasst eine verhältnissmässig geringe Zahl von organischen Säuren, welche schon grösstentheils in der Natur und zwar ausschlieslich im Pflanzenreiche fertig gebildet angetroffen werden, die wenigstens mit einer natürlich vorkommenden Verbindung in einem so nahen Zusammenhange stehen, dass sie daraus durch einen einfachen Oxydationsprocess hervorgebracht werden können.

Die Benzoësäuren sind ohne Zersetzung flüchtig und ihre Dämpfe besitzen meistentheils einen sehr beissenden, zum Husten reizenden Geruch. In Wasser sind sie schwer oder ganz unauflöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen und besitzen mit wenig

Ausnahmen das Vermögen, in sehr schönen farblosen glänzenden Krystallen zu krystallisiren. Sie sind verhältnissmässig schwache Säuren, können sich aber dennoch mit den meisten Basen vereinigen. Besonders ausgezeichnet sind die sämmtlichen Benzoësäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie von mehreren andern Substanzen zersetzt werden; sie geben daher zur Entstehung einer grossen Anzahl von Substitutionsproducten oder andern neuen Verbindungen Veranlassung, wie wir bei der speciellen Behandlung der einzelnen Säuren finden werden. Mit Ausnahme der Benzoësäure und Cuminsäure sind diese Säuren bis jetzt nur im Hydratzustande oder in Verbindung mit Basen bekannt. Die Benzoësäure und die Cuminsäure selbst sind erst in der neuesten Zeit im wasserfreien Zustande dargestellt worden, nnd es gilt in Bezug hierauf dasselbe, was wir schon bei den Ameisensäuren (siehe S. 149) mitgetheilt haben.

In die Reihe der Benzoësäuren stellen wir folgende Glieder:

1.	Benzoësäure	$= C^{14}H^6O^4$	$= HO,C^{14}H^5O^3$
2.	Spiroylige Säure	$= C^{14}H^6O^4$	$= HO,C^{14}H^5O^3$
3.	Spiroylsäure	$= C^{14}H^6O^6$	$= HO,C^{14}H^5O^5$
4.	Toluylsäure	$= C^{16}H^8O^4$	$= HO,C^{16}H^7O^3$
5.	Anisylige Säure	$= C^{16}H^8O^4$	$= HO,C^{16}H^7O^3$
6.	Anisylsäure	$= C^{16}H^8O^6$	$= HO,C^{16}H^7O^5$
7.	Zimmtsäure	$= C^{18}H^8O^4$	$= HO,C^{18}H^7O^3$
8.	Coumarylige Säure	$= C^{18}H^8O^4$	$= HO,C^{18}H^7O^3$
9.	Coumarylsäure	$= C^{18}H^8O^6$	$= HO,C^{18}H^7O^5$
10.	Cuminsäure	$= C^{20}H^{12}O^4$	$= HO,C^{20}H^{11}O^3$
11.	Nelkensäure	$= C^{24}H^{15}O^5$	$= HO,C^{24}H^{14}O^4$ *)
12.	Guajacsäure	$= C^{12}H^8O^6$	$= HO,C^{12}H^7O^5$ *)

Fassen wir die Glieder dieser Reihe etwas näher in die Augen, so sehen wir auf den ersten Blick, dass mehrere derselben untereinander genau dieselbe Zusammensetzung besitzen, mit einander isomer sind: wie die Benzoësäure und die spiroylige Säure, die Toluylsäure und die anisylige Säure und endlich die Zimmtsäure und die coumarylige Säure. Trotz der gleichen Zusammensetzung besitzen diese Säuren ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, und da auch die Zersetzungsproducte, welche sie bei der Behandlung mit

*) Diese zwei letzten Glieder bilden den Anhang zu der Benzoësäuren-Reihe.

denselben Agentien liefern, verschieden sind, so geht mit Bestimmtheit hieraus hervor, dass die Verschiedenheit dieser isomeren Säuren in der ungleichen Gruppirung der Atome ihrer Bestandtheile, oder mit anderen Worten in ihrer verschiedenen innersten Constitution begründet ist. Man kann diesen Säuren Radicale zu Grunde legen, welche aus sehr verschiedenen Gruppen zusammengesetzt sind. Auf diese Verhältnisse hat besonders *Löwig* aufmerksam gemacht. *Löwig* betrachtet die Radicale der isomeren Säuren dieser Gruppe als aus ganz verschiedenen Atomgruppen constituirt, und zeigt mit überraschendem Scharfsinne, wie hieraus die Verschiedenheit dieser isomeren Säuren leicht erklärlich ist. Seine Behauptungen sind keineswegs rein willkürliche, sondern sie stützen sich auf die genaue Beachtung der Zersetzungsproducte der betreffenden Säuren. Das Nähere hierüber werden wir bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Säuren in dem Abschnitte „Ansichten über die Constitution" kurz mittheilen.

Hiernach lassen sich die Glieder der Benzoësäurenreihe, je nach ihrer Constitution, hauptsächlich wieder in zwei Reihen spalten, nämlich:

1. *In die Reihe der eigentlichen Benzoësäuren.*

Den Ausgangspunkt dieser Reihe bildet die **Benzoësäure**, und die folgenden Glieder der Reihe enthalten die Säuren, welche der Benzoësäure homolog sind oder mit derselben eine analoge Constitution besitzen. Es gehören hierzu folgende:

Benzoësäure,
Toluylsäure,
Zimmtsäure,
Cuminsäure.

Diese Säuren sind ausgezeichnet durch ihr übereinstimmendes Verhalten zu den verschiedenen Agentien, d. h. durch ihre analogen Zersetzungen, sowie auch durch ihre analogen Eigenschaften. Sie werden sämmtlich durch concentrirte Salpetersäure in eigenthümliche Nitrosäuren, durch Chlor und Brom in einander homologe chlor- oder bromhaltige Körper übergeführt. Werden sie mit Aetzkalk oder Aetzbaryt innig gemengt einer trockenen Destillation unterworfen, so bilden sie ebenfalls analoge Producte und unter diesen be-

sonders eine neue Substanz, welche wieder durch ihre leichte Zersetzbarkeit und durch die mannigfachen neuen Substanzen, welche sich daraus darstellen lassen, ausgezeichnet ist; so bildet sich bei der Destillation von Baryt mit

Benzoësäure das Benzin $= C^{12}H^6$
Toluylsäure das Tolin $= C^{14}H^8$
Zimmtsäure das Cinnamin $= C^{16}H^8$
Cuminsäure das Cumin $= C^{18}H^{12}$;

also Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und welche sich aus dem entsprechenden Säurehydrate durch Ausscheidung der Bestandtheile zweier Aequivalente Kohlensäure bilden, wie z. B. das Benzin $= C^{12}H^6$ gleich ist dem Benzoësäurehydrat $= C^{14}H^6O^4$ weniger 2 Aeq. Kohlensäure; denn $C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6$.

Sehr interessant ist ferner der nahe Zusammenhang, in welchem die Glieder der eigentlichen Benzoësäurereihe zu gewissen ätherischen Oelen stehen, welche wir bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Säuren deshalb jedesmal in einem besondern Anhange behandeln werden. Aus diesen ätherischen Oelen bilden sich die entsprechenden Säurenhydrate durch einen einfachen Oxydationsprocess; so entsteht das Benzoësäurehydrat aus dem Bittermandelöle, das Toluylsäurehydrat aus dem Kohlenwasserstoff des römisch Kümmelöles, das Zimmtsäurehydrat aus dem sauerstoffhaltigen Theile des ätherischen Zimmtöles und das Cuminsäurehydrat aus dem sauerstoffhaltigen Theile des römisch Kümmelöles, und es sind besonders mit einander homolog:

Bittermandelöl $= C^{14}H^6\,O^2$
Cimmol . . . $= C^{18}H^8\,O^2$
Cuminol . . . $= C^{20}H^{12}O^2$.

Diese sämmtlichen Verbindungen enthalten nur 2 Aequivalente Sauerstoff weniger, als die ihnen entsprechenden Säuren.

2. *In die Reihe der Spiroylsäuren.*

Den Ausgangspunkt dieser Reihe bilden theils die spiroylige Säure, theils die Spiroylsäure, welche beide ein und dasselbe Radical, nur mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff enthalten. Jede dieser Säuren hat ihre homologen Glieder, wie aus Folgendem hervorgeht:

1. Spiroylige Säure $= HO,C^{14}H^5O^3$
2. Anisylige Säure $= HO,C^{16}H^7O^3$
3. Coumarylige Säure $= HO,C^{18}H^7O^5$

1. Spiroylsäurehydrat $= HO,C^{14}H^5O^5$
2. Anisylsäurehydrat $= HO,C^{16}H^7O^5$
3. Coumarylsäurehydrat $= HO,C^{18}H^7O^6$.

Diese Säuren lassen sich leicht durch die verschiedenen Agentien theils in Substitutionsproducte, theils in neue Verbindungen umwandeln; doch sind die hierbei entstehenden Producte oft schon ihrer Zusammensetzung nach, hauptsächlich aber in ihren Eigenschaften, wesentlich verschieden von den denselben entsprechenden, bei der Zersetzung der mit den spiroyligen Säuren isomeren eigentlichen Benzoësäuren entstandenen Producten. So verwandeln sich z. B. die spiroylige Säure, sowie auch die Spiroylsäure bei längerer Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in die Pikrinsalpetersäure, eine Substanz, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Benzoësäure nicht gebildet wird.

Die spiroylige Säure verwandelt sich beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoffgas in die Spiroylsäure, die anisylige Säure bei entsprechender Behandlung in die Anisylsäure und die coumarylige Säure in die Coumarylsäure. Es sind auch dieses Zersetzungen, welche wir bei der isomeren Benzoësäure, Toluylsäure und Zimmtsäure nicht hervorbringen können.

Sehr interessant sind die Producte, welche die Hydrate der Spiroylsäure, Anisylsäure und Coumarylsäure bei der trockenen Destillation mit Aetzkalk oder mit Aetzbaryt liefern; es sind dieses sauerstoffhaltige, unangenehm nach Rauch riechende, sehr ätzend und giftig wirkende, etwas sauer reagirende Flüssigkeiten, und zwar entsteht aus der

Spiroylsäure das Spirol oder Phenol . . . $= C^{12}H^6O^2$
Anisylsäure das Anisol $= C^{14}H^8O^2$
Coumarylsäure das Coumarol (noch nicht genau bekannt) $= C^{16}H^8O^2$.

Die Spiroylsäuren stehen nicht wie die eigentlichen Benzoësäuren mit gewissen ätherischen Oelen in so bestimmter Beziehung, obschon sie ebenfalls aus ätherischen Oelen dargestellt werden können. So entsteht die anisylige Säure aus dem festen Theile des Anisöles durch Behandlung desselben

mit sehr verdünnter Salpetersäure; doch findet hierbei nicht nur ein einfacher Oxydationsprocess, sondern eine wirkliche Zersetzung statt. Die spiroylige Säure findet sich schon fertig gebildet in der Natur in den Spiraeablüthen und ebenso die Spiroylsäure an Methyloxyd gebunden in dem Gultheriaöle; auch die coumarylige Säure findet sich in mehreren Pflanzen oder Pflanzentheilen, besonders in den Tonkabohnen.

1. Benzoësäure, Benzylsäure $= C^{14}H^{5}O^{3} = BzO^{3}$.

Aequivalent = 113.

Vorkommen und Bildung: Die Benzoësäure findet sich in der Natur besonders gemengt mit verschiedenen harzartigen Körpern im Pflanzenreiche, so namentlich in dem von *Styrax Benzoë* abstammenden Benzoëharze, mit Zimmtsäure gemengt im Tolubalsam, in kleiner Menge auch in mehreren Pflanzensäften, nach *Schweizer* neben essigsaurem Glycyloxyd in dem fetten Oele des Spindelbaumes u. s. w. Künstlich kann die Benzoësäure auf sehr verschiedene Weise erzeugt und hervorgebracht werden. Sie entsteht besonders durch Oxydation des Bittermandelöles und der leicht in dieses Oel überführbaren Verbindungen; auch beim Behandeln mancher Kohlenwasserstoffe höherer Ordnung mit verdünnter Salpetersäure; bei der Destillation der Proteinsubstanzen und der Leim gebenden Gewebe mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure; beim Erhitzen der Hippursäure für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure, wobei reine Benzoësäure sublimirt u. s. w.

Darstellung: Zur Darstellung der Benzoësäure bedient man sich beinahe nur des Benzoëharzes. Aus diesem stellt man die Säure entweder auf trockenem Wege durch Sublimation dar, indem man das Harz gröblich zerkleinert und auf flachen eisernen Schalen, die mit einem hohen Hute von Pappe oder Holz genau bedeckt und zugleich mit einem porösen feinen Papiere zugebunden sind, erhitzt, wobei die Säure, gemengt mit einer kleinen Menge eines ätherischen Oeles, durch die Poren des Papieres in Dampfform hindurchdringt und sich in dem Hute wieder concentrirt, während die Harze zurückbleiben. Oder man digerirt das gepulverte

Harz auf nassem Wege mit Kalkmilch längere Zeit, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser aus und zersetzt die in der filtrirten Lösung enthaltene benzoësaure Kalkerde durch Salzsäure, wobei die Benzoësäure als weisses krystallinisches Pulver ausgeschieden wird, während in der Lösung Chlorcalcium bleibt. Die ausgeschiedene Benzoësäure wird durch Sublimation oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die Darstellung auf nassem Wege liefert eine grössere Ausbeute, als die durch Sublimation. Zur Darstellung der Benzoësäure kann man auch die Hippursäure anwenden, indem man letztere der Sublimation unterwirft.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Benzoësäure ist in der neuesten Zeit von *Gerhardt* im wasserfreien Zustande $= C^{14}H^{5}O^{3}$ dadurch erhalten worden, dass ein Gemenge von benzoësaurem Natron mit Chlorbenzoyl (siehe unten) der Destillation unterworfen wurde, wobei die wasserfreie Benzoësäure destillirt, während Chlornatrium zurückbleibt. Die wasserfreie Säure krystallisirt in schönen schiefen Prismen, die schon bei 33° schmelzen und sich bei 130° ohne Zersetzung verflüchtigen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht und die Lösung ist neutral. Durch siedendes Wasser wird sie nur sehr langsam, schneller durch siedende Ammoniakflüssigkeit in das Hydrat übergeführt. Sie zeichnet sich besonders aus durch ihre Fähigkeit, mit wasserfreier Essigsäure Baldriansäure u. s. w. — Verbindungen bilden zu können und wird als benzoësaure Benzoësäure $= C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{5}O^{3} = C^{28}H^{10}O^{6}$ betrachtet.

Die gewöhnliche Benzoësäure ist das Benzoësäurehydrat $= HO,C^{14}H^{5}O^{3}$. Dieses krystallisirt im rhombischen Systeme. Wie es durch Sublimation gewonnen wird, bildet es äusserst dünne, feine, lebhaft glänzende, sehr angenehm nach Vanille riechende Blättchen. Im reinsten Zustande ist es vollkommen farblos und geruchlos, besitzt einen säuerlichen, erwärmenden Geschmack, schmilzt bei 120°, siedet bei 239° und bildet erstickende zum Husten reizende Dämpfe, die sich leicht entzünden lassen und mit hellleuchtender russender Flamme brennen. In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem leicht löslich; in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löst es sich sehr leicht auf.

Ansichten über die Constitution: Man betrachtet die Benzoësäure gewöhnlich als das Trioxyd eines Radicales, welches man Benzoyl $= C^{14}H^5$ genannt hat (siehe Constitution des Bittermandelöles). Nach *Löwig* enthält dieses Radical den Kohlenstoffkern $= C^8$ verbunden mit dem activen Molecül $= C^2H$ und 2 Aequivalenten des Componenten C^2H^2. Nach *Löwig* ist somit die Benzoësäure $= HO + 2(C^2H^2), C^8, C^2H + O^3$.

Anwendung: Die Benzoësäure dient zur Darstellung vieler verschiedener Verbindungen. Sie wird auch medicinisch angewandt, doch besitzt nur die durch Sublimation gewonnene Säure einige Wirkung, welche durch das darin enthaltene ätherische Oel bedingt wird. Eine chemisch reine Benzoësäure ist unwirksam, dieselbe geht im Organismus in Hippursäure (siehe diese) über, welche im Harne aufgefunden werden kann.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Benzoësäure ist ausgezeichnet durch ihre grosse Beständigkeit; sie lässt sich leicht und ohne Zersetzung sublimiren. Wird jedoch ihr Dampf durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte glühende Röhre geleitet, so zerfällt sie zu Kohlensäure und einem neuen Körper, dem **Benzin**, **Benzol**, **Phenylwasserstoff** oder **Benzidwassertoff** $= C^{12}H^6$; denn Benzoësäurehydrat $= C^{12}H^6O^4$ weniger 2 Aeq. Kohlensäure $= 2CO^2$ ist gleich $C^{12}H^6$. Das Benzin bildet sich auch bei der trockenen Destillation sehr vieler anderer Substanzen, besonders der Steinkohlen, fetten Oele und Harze; ferner wenn man die Dämpfe von Bergamottöl und ähnlichen Körpern durch eine mit Kalksteinstücken gefüllte glühende Röhre leitet u. s. w. Zu seiner Darstellung unterwirft man am besten ein inniges Gemenge von 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. gelöschtem Kalk einer langsamen Destillation, wobei neben Wasser beinahe reines Benzin übergeht; oder man gewinnt es nach *Mansfield* in grosser Menge durch fractionirte Destillation des Steinkohlentheeres, wobei der zuerst übergehende, auf Wasser schwimmende Theil wieder fractionirt destillirt, das hierbei bei 80—90° Uebergehende besonders gesammelt und auf — 12° abgekühlt wird. Das darin enthaltene Benzin erstarrt und wird von dem flüssig gebliebenen durch Auspressen getrennt.

Das Benzin ist eine klare, farblose, das Licht stark brechende, angenehm riechende, ätherische Flüssigkeit, es siedet bei 80—81°, erstarrt etwas unter 0° zu einer weissen krystallinischen Masse, besitzt ein spec. Gew. = 0,899, ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Nach *Gorgey* kann man das Benzin benutzen, um besonders in Alkohol und Aether einen kleinen Gehalt an Wasser nachzuweisen. Die kleinste Menge Wasser in dieser Flüssigkeit giebt sich nach Zusatz eines Tropfens Benzol dadurch zu erkennen, dass sich die Flüssigkeit milchig trübt.

Das Benzin giebt zur Entstehung einer grossen Menge neuer Körper Veranlassung, wie aus Folgendem hervorgeht: Wird zu erwärmter rauchender Salpetersäure allmälig Benzin gesetzt, so bildet sich das sogenannte **Nitrobenzid** = $C^{12}H^5,NO^4$, welches eine gelblich gefärbte, durchdringend zimmtölartig riechende, sehr süss schmeckende, bei — 3° krystallisirende, bei 213° siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,2 spec. Gew. darstellt. Es wird unter dem Namen *Essence de Mirbane* als Parfüm angewandt. Wird das Nitrobenzid mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in **Binitrobenzid** = $C^{12}H^4,2NO^4$, welches in glänzenden, blätterigen oder nadelförmigen, weissen Krystallen krystallisirt, die durch Ammoniak in ihrer weingeistigen Lösung in einen neuen Körper, in das sogenannte **Nitroanilin** = $C^{12}H^6N^2O^4$ übergeführt werden. Behandelt man Nitrobenzid mit Salzsäure und Zink oder mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so bildet sich eine organische Basis, das Benzidin, Benzidam oder Anilin (siehe dieses). Erhitzt man Nitrobenzid mit einer weingeistigen Kalilösung, so bildet sich hierbei zuerst das Azooxybenzid und später das sogenannte **Stickstoffbenzid** = $C^{12}H^5N$, welches durch Destillation der Flüssigkeit zuletzt als rother Körper übergeht und in grossen, bei 65° schmelzenden, bei 193° sublimirbaren Krystallen erhalten werden kann. Behandelt man das Stickstoffbenzid wieder in der Wärme mit alkoholischer Kalilösung, so bleibt, nachdem man die flüchtigen Körper abdestillirt hat, eine ölige, auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Schichte zurück, welche zu einem gelben krystallinischen, bei 36° schmelzenden Körper, dem **Azooxybenzid** = $C^{12}H^5NO$ erstarrt. Dieses wird durch Salpetersäure in eine in gelben Prismen krystallisirende Verbindung, in das **Nitroazooxybenzid** = $C^{24}H^9NO^4+N^2O^2$, übergeführt. Wird das Stickstoffbenzid (nach *Laurent* und *Gerhardt* Azobenzid = $C^{24}H^{10}N^2$; dieses kann nach diesen Chemikern kein Nitryl sein, da es beim Erhitzen mit Kali-Kalk auf 250° unverändert überdestillirt) mit rauchender Salpetersäure bis zur beginnenden Einwirkung erwärmt, so erhält man blassorangerothe, plattgedrückte, schmelzbare Nadeln von **Nitroazobenzid** = $C^{24}H^9(NO^4)+N^2$ und diese gehen bei längerem Behandeln mit Salpetersäure in rothe, nadelförmige, in der Hitze zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzende Krystalle, in **Dinitroazobenzid** = $C^{24}H^8\,2\,(NO^4)N^2$ über; diese verwandelt sich beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in eine krystallisirbare Basis, das **Diphenin** = $C^{24}H^{12}N^4$. Wird Benzin mit wasserfreier Schwefelsänre behandelt, so bildet sich das krystallisirbare, bei 100° schmelzende, in höherer Temperatur flüchtige, geruch- und geschmacklose **Sulfobenzid** = $C^{12}H^5SO^2$. Setzt man zu rauchender Schwefelsäure so lange Benzin, als noch welches gelöst wird, so bildet sich die **Sulfobenzidschwefelsäure** = $C^{12}H^5SO^2+SO^3$, welche mit den Basen beständige, krystallisirbare Salze giebt. Wird Benzin unter Mitwirkung des Sonnenlichtes mit Chlorgas in Berührung gebracht, so bilden sich Krystalle von **Chlorbenzin** = $C^{12}H^6Cl^6$ = $C^{12}H^3Cl^3+3HCl$, und destillirt man diese mit Barythydrat, so ent-

stehen Chlorbaryum, Wasser und **Chlorbenzid** = $C^{12}H^{3}Cl^{3}$, welches als ölige, farblose, bei 210° siedende, schwere Flüssigkeit erscheint.

Wird Benzoësaure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes mit Chlorgas in Berührung gebracht, so bilden sich als Substitutionsproducte verschiedene **Chlorbenzoësäuren**, wie 1) $C^{14}H^{4}Cl+O^{3}$, 2) $C^{14}H^{3}Cl^{2}+O^{3}$, 3) $C^{14}H^{2}Cl^{3}+O^{3}$ u. s. w. Ebenso wie Chlor wirkt auch Brom.

Wird Benzoësäure mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so bildet sich die **Nitrobenzoësäure** = $HO,C^{14}H^{4}(NO^{4})+O^{3}$, eine weisse krystallinische Masse, welche beim Erwärmen schmilzt und sich ohne Zersetzung verflüchtigt. In siedendem Wasser löst sie sich leicht, mit den Basen bildet sie in Wasser und Alkohol meistens lösliche krystallisirbare Salze, welche beim Erhitzen verpuffen und bei mässigem Erwärmen unter Schwärzung Nitrobenzid (siehe S. 234) liefern. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und erhitzt sie zum Sieden, so bildet sich unter Ausscheidung von Schwefel die sogenannte **Benzaminsäure** = $HO+C^{14}H^{4}(H^{2}N)+O^{3}$, eine in dünnen kurzen Nadeln krystallisirende, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, leicht ohne Zersetzung flüchtige, säuerlichsüss schmeckende, mit den Basen verbindbare Substanz. Wird die Nitrobenzoësäure nach *Cahours* mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so erhält man eine bei 265—268° siedende, farblose, schwere ölige Flüssigkeit, das **Nitrobenzoyloxychlorid** = $HO+C^{14}H^{4}(NO^{4})+\begin{cases}O^{2}\\Cl\end{cases}$. Wird die Nitrobenzoësäure mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich die in kleinen glänzenden Krystallen erscheinende, beim Erwärmen ohne Zersetzung flüchtige **Binitrobenzoësäure** = $HO+C^{14}H^{3}2(NO^{4})+O^{3}$. Wird nitrobenzoësaures Ammoniak längere Zeit sorgfältig erhitzt, so bildet sich eine aus der heissen wässerigen Lösung in schönen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, das **Nitrobenzamid** = $C^{14}H^{6}(NO^{4})NO^{2}$. Lässt man nach *Chancel* auf Nitrobenzamid Schwefelwasserstoff-Ammoniak einwirken, so bildet sich **Carbanilamid** (siehe Anilin) = $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}+2HO$, welches in Krystallen erhalten wird, die bei 100° ihr Wasser verlieren. Die Nitrobenzoësäure geht im Organismus in Nitrohippursäure (siehe diese) über, welche durch den Harn aus dem thierischen Organismus entfernt wird.

Lässt man auf Benzoësäure wasserfreie Schwefelsäure einwirken, so bildet sich die **Benzoëschwefelsäure** oder **Sulfobenzoëschwefelsäure** = $2HO+C^{14}H^{4}(SO^{2})O^{3}+SO^{3}$, eine an der Luft zerfliessliche, beständige, weisse Masse, die mit den Basen sehr schön krystallisirende Salze bildet, welche 2 Aequivalente Basis oder 1 Aeq. Basis nebst 1 Aeq. basischem Wasser enthalten.

Destillirt man Benzoësäure mit Phosphorchlorid (PCl^{5}), so bildet sich das sogenannte **Benzoylbioxychlorid** = $C^{14}H^{5}O^{2}Cl$ (siehe Zersetzung des Bittermandelöles durch Chlorbenzoyl).

Verbindungen: Die Benzoësäure ist eine schwache Säure; sie bildet mit den Basen die benzoësauren Salze, welche sich

im Wasser meistentheils auflösen und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack besitzen. Durch Säuren werden sie unter Abscheidung der Benzoësäure zerlegt und beim Erhitzen erleiden einige derselben interessante Zersetzungen, wie aus Folgendem hervorgeht:

Benzoësaures Kali = $KO,C^{14}H^5O^3$ ist ein in Nadeln krystallisirendes Salz und zeichnet sich besonders durch die Zersetzung aus, welche es in Berührung mit überschüssigem Kali und Chlorgas erleidet.

Leitet man nämlich nach *Saint-Evre* in eine Lösung von 60 Gr. Benzoësäure und 200 Gr. Kalihydrat in 300—350 Thln. Wasser in der Kälte einen Strom von Chlorgas, so entwickelt sich viel Kohlensäure und es scheidet sich ein Niederschlag, aus chlorsaurem Kali und chlorniceïnsaurem Kali bestehend, aus, während in der Lösung Chlorkalium und benzoësaures Kali bleiben. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Kohlensäure und mit sehr wenig verdünnter Salzsäure gesättigt und aufgekocht, wobei sich auf der Oberfläche die neue sogenannte **Chlorniceïnsäure** = $HO+C^{12}H^4ClO^3$ im unreinen Zustande als ölige Schichte ausscheidet, die beim Erkalten erstarrt. Sie wird durch wiederholtes Umschmelzen auf siedendem Wasser von der anhängenden Benzoësäure befreit und erscheint im reinen Zustande in blumenkohlartig gruppirten, microscopischen, bei 150° schmelzenden, bei 215° ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen. In Wasser ist sie unauflöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Mit den Basen bildet sie meistens krystallinische Salze. Durch rauchende Schwefelsäure wird sie in eine gepaarte Schwefelsäure umgewandelt. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in die **Nitrochlorniceïnsäure** = $HO+C^{12}H^3(NO^4)Cl,O^3$ umgewandelt, welche in breiten fettglänzenden Blättern krystallisirt. Wird die Chlorniceïnsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, so erhält man in dem Hals der Retorte ein festes krystallinisches Sublimat, das Paranicen, und neben Benzin eine ölige Flüssigkeit, das Chlornicen, während eine poröse Kohle zurückbleibt. Das **Paranicen** = $C^{20}H^{12}$ krystallisirt in citronengelben, in Alkohol und Aether löslichen, durchdringend riechenden und schmeckenden, bei 365° ohne Zersetzung sublimirenden Krystallblättern von 1,24 spec. Gew. Durch rauchende Salpetersäure wird es unter heftiger Einwirkung in das in nadelförmigen Krystallen krystallisirende **Nitroparanicen** = $C^{20}H^{11}(NO^4)$ umgewandelt. Durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff wird das Paranicen in eine organische Basis, in das **Paranicin** = $C^{20}H^{13}N$, welches mit Salzsäure eine in Octaëdern krystallisirende Verbindung bildet, übergeführt. Das flüssige Destillat der Chlorniceïnsäure mit Kalk ist nach *Saint-Evre* **Chlornicen** = $C^{10}H^5Cl$, eine bei 292—294° siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,14 spec. Gew., welche durch concentrirte Salpetersäure in das in Nadeln krystallisirende **Nitrochlornicen** = $C^{10}H^4(NO^4)Cl$ übergeführt wird, das beim Behandeln mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in eine dunkel violett-hyacintroth ge-

färbte Flüssigkeit übergeht, in welcher eine Basis, das **Chlornicin** $= C^{10}H^{6}ClN$, enthalten ist.

Benzoësaure Kalkerde $= CaO,C^{14}H^{5}O^{3}$ krystallisirt in langen faserigen Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Wird die benzoësaure Kalkerde im neutralen Zustande der trockenen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaure Kalkerde zurück, während eine ölige, bei 250° siedende Flüssigkeit, welche man **Benzon** $= C^{13}H^{5}O$ genannt hat, überdestillirt. Nach den neuesten Untersuchungen von *Chancel* ist das Benzon der früheren Chemiker ein blosses Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl und dem eigentlichen Benzon, welches *Chancel*, indem er dessen Formel verdoppelt, **Benzophenon** $= C^{26}H^{10}O^{2}$ nennt. Das Benzophenon verhält sich zur Benzoësäure wie das Aceton zur Essigsäure. Es wird nach *Chancel* am besten durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Thl. trockener benzoësaurer Kalkerde und $^{1}/_{10}$ Thl. Aetzkalk dargestellt. Das erhaltene roth gefärbte Destillat wird fractionirt destillirt, wobei zuerst zwei Kohlenwasserstoffe nebst viel Benzin übergehen, während der Siedepunkt rasch auf 315° steigt. Hier wird die Vorlage gewechselt und das, was zwischen 315—325° destillirt, besonders aufgefangen. Dieses Destillat enthält beinahe reines Benzophenon und erstarrt krystallinisch. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet farblose, sechsflächig zugespitzte rhombische Prismen. Wird es mit Kalikalk auf 260° erhitzt, so zerfällt es zu Benzin und zu benzoësaurem Kali. Das Benzophenon schmilzt bei 46° und siedet bei 315°. Durch rauchende Salpetersäure wird es in einen gelblich-krystallinischen Körper, in das **Dinitro-Benzophenon** $= C^{26}H^{8}2(NO^{4})O^{2}$ umgewandelt, und behandelt man dieses nach *Laurent* in seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so bildet sich eine eigenthümliche, in blassgelben oder farblosen Nadeln krystallisirende Basis, das **Flavin** $= C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$, welches nach *Chancel* identisch ist mit dem Carbanilid (siehe Zersetzungen des Anilins). Neben dem Benzophenon bilden sich nach *Chancel* bei der trockenen Destillation der benzoësauren Kalkerde hauptsächlich noch Benzin und zwei mit dem Naphtalin (siehe dieses) $= C^{20}H^{8}$ isomere Kohlenwasserstoffe, von welchen der eine bei 92° schmilzt und in Nadeln krystallisirt, während der andere schon bei 65° schmilzt, in Warzen krystallisirt und nach Rosenöl riecht. Dieser letztere entsteht in bedeutender Menge bei der Destillation von benzoësaurem Kali mit Kali-Kalk.

Benzoësaures Kupferoxyd $= CuO,C^{14}H^{5}O^{3}$ ist ein in Wasser sehr schwer lösliches bläuliches Salz.

Wird dasselbe in wohlgetrocknetem Zustande in einer Retorte erhitzt, so destillirt ein Gemenge von Benzoësäure und einem neuen Körper, dem **Benzoyloxyd** $= C^{14}H^{5}O^{2}$, über, während spyroylsaures Kupferoxyd (siehe Spiroylsäure) zurückbleibt. Das erhaltene Destillat wird mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch die Benzoësäure aufgelöst wird, das Benzoyloxyd aber zurückbleibt. Dieses krystallisirt in grossen vierseitigen, harten, schiefen Prismen, welche geraniumartig riechen, bei 70° schmel-

im Wasser meistentheils auflösen und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack besitzen. Durch Säuren werden sie unter Abscheidung der Benzoësäure zerlegt und beim Erhitzen erleiden einige derselben interessante Zersetzungen, wie aus Folgendem hervorgeht:

Benzoësaures Kali = $KO,C^{14}H^5O^3$ ist ein in Nadeln krystallisirendes Salz und zeichnet sich besonders durch die Zersetzung aus, welche es in Berührung mit überschüssigem Kali und Chlorgas erleidet.

Leitet man nämlich nach *Saint-Evre* in eine Lösung von 60 Gr. Benzoësäure und 200 Gr. Kalihydrat in 300—350 Thln. Wasser in der Kälte einen Strom von Chlorgas, so entwickelt sich viel Kohlensäure und es scheidet sich ein Niederschlag, aus chlorsaurem Kali und chlorniceïnsaurem Kali bestehend, aus, während in der Lösung Chlorkalium und benzoësaures Kali bleiben. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Kohlensäure und mit sehr wenig verdünnter Salzsäure gesättigt und aufgekocht, wobei sich auf der Oberfläche die neue sogenannte **Chlorniceïnsäure** = $HO+C^{12}H^4ClO^3$ im unreinen Zustande als ölige Schichte ausscheidet, die beim Erkalten erstarrt. Sie wird durch wiederholtes Umschmelzen auf siedendem Wasser von der anhängenden Benzoësäure befreit und erscheint im reinen Zustande in blumenkohlartig gruppirten, microscopischen, bei 150° schmelzenden, bei 215° ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen. In Wasser ist sie unauflöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Mit den Basen bildet sie meistens krystallinische Salze. Durch rauchende Schwefelsäure wird sie in eine gepaarte Schwefelsäure umgewandelt. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in die **Nitrochlorniceïnsäure** = $HO+C^{12}H^3(NO^4)Cl,O^3$ umgewandelt, welche in breiten fettglänzenden Blättern krystallisirt. Wird die Chlorniceïnsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, so erhält man in dem Hals der Retorte ein festes krystallinisches Sublimat, das Paranicen, und neben Benzin eine ölige Flüssigkeit, das Chlornicen, während eine poröse Kohle zurückbleibt. Das **Paranicen** = $C^{20}H^{12}$ krystallisirt in citronengelben, in Alkohol und Aether löslichen, durchdringend riechenden und schmeckenden, bei 365° ohne Zersetzung sublimirenden Krystallblättern von 1,24 spec. Gew. Durch rauchende Salpetersäure wird es unter heftiger Einwirkung in das in nadelförmigen Krystallen krystallisirende **Nitroparanicen** = $C^{20}H^{11}(NO^4)$ umgewandelt. Durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff wird das Paranicen in eine organische Basis, in das **Paranicin** = $C^{20}H^{13}N$, welches mit Salzsäure eine in Octaëdern krystallisirende Verbindung bildet, übergeführt. Das flüssige Destillat der Chlorniceïnsäure mit Kalk ist nach *Saint-Evre* **Chlornicen** = $C^{10}H^5Cl$, eine bei 292—294° siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,14 spec. Gew., welche durch concentrirte Salpetersäure in das in Nadeln krystallisirende **Nitrochlornicen** = $C^{10}H^4(NO^4)Cl$ übergeführt wird, das beim Behandeln mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in eine dunkel violett-hyacintroth ge-

färbte Flüssigkeit übergeht, in welcher eine Basis, das **Chlornicin** $= C^{10}H^{6}ClN$, enthalten ist.

Benzoësaure Kalkerde $= CaO,C^{14}H^{5}O^{3}$ krystallisirt in langen faserigen Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Wird die benzoësaure Kalkerde im neutralen Zustande der trockenen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaure Kalkerde zurück, während eine ölige, bei 250° siedende Flüssigkeit, welche man **Benzon** $= C^{13}H^{5}O$ genannt hat, überdestillirt. Nach den neuesten Untersuchungen von *Chancel* ist das Benzon der früheren Chemiker ein blosses Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl und dem eigentlichen Benzon, welches *Chancel*, indem er dessen Formel verdoppelt, **Benzophenon** $= C^{26}H^{10}O^{2}$ nennt. Das Benzophenon verhält sich zur Benzoësäure wie das Aceton zur Essigsäure. Es wird nach *Chancel* am besten durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Thl. trockener benzoësaurer Kalkerde und $^1/_{10}$ Thl. Aetzkalk dargestellt. Das erhaltene roth gefärbte Destillat wird fractionirt destillirt, wobei zuerst zwei Kohlenwasserstoffe nebst viel Benzin übergehen, während der Siedepunkt rasch auf 315° steigt. Hier wird die Vorlage gewechselt und das, was zwischen 315—325° destillirt, besonders aufgefangen. Dieses Destillat enthält beinahe reines Benzophenon und erstarrt krystallinisch. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet farblose, sechsflächig zugespitzte rhombische Prismen. Wird es mit Kalikalk auf 260° erhitzt, so zerfällt es zu Benzin und zu benzoësaurem Kali. Das Benzophenon schmilzt bei 46° und siedet bei 315°. Durch rauchende Salpetersäure wird es in einen gelblich-krystallinischen Körper, in das **Dinitro-Benzophenon** $= C^{26}H^{8}2(NO^{4})O^{2}$ umgewandelt, und behandelt man dieses nach *Laurent* in seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so bildet sich eine eigenthümliche, in blassgelben oder farblosen Nadeln krystallisirende Basis, das **Flavin** $= C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$, welches nach *Chancel* identisch ist mit dem Carbanilid (siehe Zersetzungen des Anilins). Neben dem Benzophenon bilden sich nach *Chancel* bei der trockenen Destillation der benzoësauren Kalkerde hauptsächlich noch Benzin und zwei mit dem Naphtalin (siehe dieses) $= C^{20}H^{8}$ isomere Kohlenwasserstoffe, von welchen der eine bei 92° schmilzt und in Nadeln krystallisirt, während der andere schon bei 65° schmilzt, in Warzen krystallisirt und nach Rosenöl riecht. Dieser letztere entsteht in bedeutender Menge bei der Destillation von benzoësaurem Kali mit Kali-Kalk.

Benzoësaures Kupferoxyd $= CuO,C^{14}H^{5}O^{3}$ ist ein in Wasser sehr schwer lösliches bläuliches Salz.

Wird dasselbe in wohlgetrocknetem Zustande in einer Retorte erhitzt, so destillirt ein Gemenge von Benzoësäure und einem neuen Körper, dem **Benzoyloxyd** $= C^{14}H^{5}O^{2}$, über, während spyroylsaures Kupferoxyd (siehe Spiroylsäure) zurückbleibt. Das erhaltene Destillat wird mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch die Benzoësäure aufgelöst wird, das Benzoyloxyd aber zurückbleibt. Dieses krystallisirt in grossen vierseitigen, harten, schiefen Prismen, welche geraniumartig riechen, bei 70° schmel-

zen, in höherer Temperatur flüchtig sind und durch längeres Kochen mit Kalilösung in benzoësaures Kali übergehen. Auch durch Salpetersäure wird das Benzoyloxyd rasch zu Benzoësäure oxydirt. Durch Chlorgas wird es nur langsam zersetzt und ein Substitutionsproduct daraus gebildet.

Benzoësäure und Ammoniak: Beide Körper können sich leicht in verschiedenen Verhältnissen zusammen vereinigen und bilden unter Aufnahme von Constitutionswasser

1) das neutrale benzoësaure Ammoniak $= H^3N HO, C^{14}H^5O^3$, eine in sehr dünnen fadenförmigen Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure zerfällt sie zu Wasser und **Stickstoffbenzoyl** oder **Benzonitryl** $= C^{14}H^5N$. Das Benzonitryl ist eine farblose, stark und angenehm nach Bittermandelöl riechende, bei 191° siedende, nur wenig in siedendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1,0073 spec. Gew. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit hellleuchtender russender Flamme. Durch Digestion mit Säuren und Alkalien wird es unter Zersetzung von Wasser in Benzoësäure und Ammoniak übergeführt. Behandelt man nach *Cahours* das Benzonitryl mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so erhält man einen in schwefelgelben, atlasglänzenden, langen Nadeln krystallisirenden Körper, das **Sulfobenzoylamid** $= C^{12}H^7NS^2$, welches beim Behandeln mit Quecksilberoxyd zu Wasser, Schwefelquecksilber und zu Benzonitryl, mit Kalium zu Schwefelkalium, Cyankalium und andern Producten zerfällt.

Das neutrale benzoësaure Ammoniak dient in der analytischen Chemie zuweilen anstatt des neutralen bernsteinsauren Ammoniaks zur Fällung des Eisenoxydes und zur Trennung des Eisens vom Mangan.

2) Das zweifach benzoësaure Ammoniak $= H^3N, HO, 2(C^{14}H^5O^3)$ krystallisirt in süsslich schmeckenden, durchsichtigen vierseitigen Täfelchen, die in siedendem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind. (Das Benzamid siehe bei den Zersetzungsproducten des Bittermandelöles.)

Benzoësäure und Milchsäure: Erhitzt man ein Gemenge von Milchsäure und Benzoësäure auf 180°, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln, so bleibt beim Erkalten ein harzartig erstarrender Rückstand, aus welchem durch Ausziehen Krystalle von **Benzomilchsäure** $= HO + C^{20}H^9O^7$ erhalten werden. Dass die wasserfreie Benzoësäure mit den übrigen wasserfreien Säuren Verbindungen zu bilden vermag, wurde schon S. 232 angegeben.

Anhang zur Benzoësäure:

In innigster Beziehung zu der Benzoësaure steht

das Bittermandelöl, Picramyloxyd, Benzoylwasserstoff $= C^{14}H^{6}O^{2}$.

Vorkommen und Bildung: Das Bittermandelöl findet sich in der Natur nicht oder nur in äusserst geringer Menge fertig gebildet. Nach *Winkler* ist es in den frischen Blättern des Kirschlorbeerbaumes und anderer Amygdaleen in kleiner Menge enthalten, verschwindet aber beim Trocknen dieser Blätter vollständig. Dagegen enthalten viele zu der Familie der *Amigdaleen* gehörige Pflanzen theils in ihrem Samen, theils in ihren Blättern oder in andern Theilen einen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Stoff, das Amygdalin (siehe dieses), welches sehr leicht in eine Art Gährung übergeht und hierbei zu Blausäure (siehe S. 73), Bittermandelöl, Zucker und Ameisensäure zerfällt. Das Bittermandelöl bildet sich auch bei sehr vielen Zersetzungen, z. B. bei der Destillation des Benzoëharzes mit Salpetersäure, bei der Oxydation des Zimmtöles mit salpetriger Säure, bei der Destillation der leimgebenden Gewebe und Proteinsubstanzen mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure u. s. w.

Darstellung: Die Hauptquelle zur Darstellung des Bittermandelöles liefern die b i t t e r n M a n d e l n. Diese werden durch Auspressen von dem fetten Oele befreit. Der zurückbleibende Kuchen wird mit Wasser zu einer Emulsion angerührt und diese nach längerem Stehen in der Wärme destillirt. Das erhaltene Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere ölige blausäurehaltiges Bittermandelöl, die obere mit Bittermandelöl gesättigtes Wasser (*Aqua amygdalarum amarum*, *Aqua lauro-cerasi*), welches ebenfalls etwas Blausäure enthält, ist. Die untere Schichte wird von der wässerigen getrennt und zur Entfernung von Blausäure und andern Unreinigkeiten über gelöschtem Kalk und Eisenvitriol (FeO, SO^{3}) oder Eisenmonochlorid ($Fe\,Cl$) destillirt, wobei als Destillat reines Bittermandelöl übergeht. Chemisch rein gewinnt man nach *Bertagnini* das Bittermandelöl, wenn man das rohe Oel mit dem 3—4fachen Volumen einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron schüttelt, wobei sich Krystalle einer Verbindung des Oeles mit dem Salze ausscheiden (siehe unten). Diese reinigt man durch Waschen mit kaltem Weingeist, trocknet sie, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf und setzt eine con-

centrirte warme Auflösung von kohlensaurem Kali hinzu, wodurch sich das reine Bittermandelöl auf der Oberfläche der Flüssigkeit wieder ausscheidet. Es wird von der untern salzigen Flüssigkeit getrennt, durch Chlorcalcium von Wasser befreit und nochmals destillirt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Bittermandelöl ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, der verdünnten Blausäure ähnlichem Geruche und aromatisch brennendem Geschmacke. Es siedet bei 178° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren; es ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender Flamme. Sein spec. Gew. ist = 1,043. Innerlich genossen wirkt es nicht giftig und nach dem Genusse desselben wird im Harne Hippursäure aufgefunden.

Ansichten über die Constitution: Das Bittermandelöl lässt sich als Benzoylaldehyd betrachten, indem es zu der Benzoësäure in demselben Verhältnisse steht, wie das Acetaldehyd zur Essigsäure:

Bittermandelöl = $HO, (C^{14}H^5)O$, Acetaldehyd = $HO, (C^4H^3)O$,
Benzoësäure = $HO, (C^{14}H^5)O^3$, Essigsäure = $HO, (C^4H^3)O^3$,

Hiernach enthalten Bittermandelöl und Benzoësäure dasselbe Radical, das sogenannte Benzoyl = $C^{14}H^5$, und das erstere ist Benzoyloxydhydrat. Ebenfalls Benzoyl nennen die Chemiker, welche der Ansicht sauerstoffhaltiger Radicale huldigen, eine Verbindung = $C^{14}H^5O^2$. Diese liegt ebenfalls der Benzoësäure und dem Bittermandelöl zu Grunde und ist in der Benzoësäure noch mit 1 Aeq. Sauerstoff, in dem Bittermandelöle mit 1 Aeq. Wasserstoff verbunden, daher der Name Benzoylwasserstoff = $H+C^{14}H^5O^2$. Nach *Löwig* enthält das Bittermandelöl ein besonderes Radical, das Picramyl = $C^{14}H^6$. Dieses lässt sich isolirt darstellen (siehe Zersetzungen des Bittermandelöles) und bildet mit Sauerstoff und den übrigen Combustoren Verbindungen. Hiernach ist das Bittermandelöl das Bioxyd dieses Radicales = $(C^{14}H^6)O^2$; daher der Name Picramyloxyd. *Löwig* betrachtet das Picramyl als ein gepaartes Radical, bestehend aus dem Paarling Benzid = $C^{12}H^5$ (einem dem Benzin [siehe S. 233] zu Grunde liegenden hypothetischen Radicale) und aus dem activen Theile C^2H; denn $C^{12}H^5+C^2H = C^{14}H^6$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Bittermandelöl zersetzt sich äusserst leicht und in so vielfacher, mannigfaltiger Art und

Weise, dass es zur Entstehung einer grossen Menge von Verbindungen Veranlassung giebt.

Leitet man den Dampf des Bittermandelöles durch eine glühende, mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre, so bilden sich Benzin (siehe S. 233) und Kohlenoxydgas.

Bringt man Bittermandelöl mit Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft in Berührung, so nimmt dasselbe, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, Sauerstoffgas auf, wird krystallinisch und verwandelt sich in Benzoësäure (siehe S. 231). Bewahrt man Bittermandelöl in schlecht verschlossenen Gefässen auf, wobei nur wenig Sauerstoff zutreten kann, so bilden sich neben Benzoësäure noch andere harzige Producte.

Bringt man bei abgehaltener Luft Bittermandelöl mit einer weingeistigen Auflösung von Aetzkali oder Cyankalium zusammen, so findet in kurzer Zeit eine Umwandlung statt, und es bildet sich eine polymere Verbindung, das **Benzoïn** = $C^{28}H^{12}O^{4}$, auch **Bittermandelölkampher** genannt.

Das auf diese Weise gebildete Benzoïn wird durch Umkrystallisiren gereinigt und bildet prismatische, wasserhelle, farblose, lebhaft glänzende, geruch- und geschmacklose, bei 120° schmelzende, beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrende, ohne Zersetzung sublimirbare Krystalle. Das Benzoïn löst sich nicht in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, es lässt sich leicht entzünden und brennt mit heller russender Flamme. Wird das Benzoïn mit concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt oder wird über geschmolzenes Benzoïn Chlorgas geleitet, so entsteht eine dem Benzoyloxyd (siehe S. 237) polymere neue Verbindung, das

Benzil oder **Benzoyl** = $C^{28}H^{10}O^{4}$. Dieses krystallisirt in zolllangen, wasserhellen, sechsseitigen Säulen, die dem rhombischen Systeme angehören, es schmilzt beim Erwärmen und lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. In Wasser ist es nicht, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Es widersteht der Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure auf. Dagegen wird es durch Ammoniak auf eine interessante Weise verändert. Vermischt man nämlich eine heisse, concentrirte weingeistige Benzillösung mit wässerigem Ammoniak, so entsteht neben etwas Benzoësäure das von *Zinin* entdeckte **Azobenzil** = $N+C^{42}H^{15}O$, eine in nadelförmigen, glänzenden, weissen Krystallen erscheinende Verbindung. Leitet man nach *Laurent* in die erwärmte Lösung des Benzils in wasserfreiem Weingeist einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so bilden sich folgende verschiedene Producte: 1) **Imabenzil** = $N+C^{28}H^{11}O^{2}$, eine feste weisse, ein feines krystallinisches Pulver bildende, bei 140° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende, in siedendem Alkohol und Aether beinahe unlösliche Substanz. 2) **Benzilimid**, eine in seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirende, bei 130° schmelzende, in Alkohol und Aether schwer lösliche, ihrer Zusammensetzung nach noch nicht genau bekannte Verbindung. 3) **Benzilam** = $N+C^{28}H^{9}$, eine in spröden, wasserhellen, geraden Prismen krystallisirende, bei 101° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirbare, in Alkohol und Aether

leicht lösliche Verbindung. 4) Ein öliges, noch nicht untersuchtes Product. — Setzt man zu einer Lösung von Benzil in siedendem wasserfreiem Alkohol wasserfreie Blausäure, so scheidet sich nach einiger Zeit **Benzil-Cyanwasserstoff** = $C^{28}H^{10}O^4+2\,HCy$ in grossen, blendend weissen, glasglänzenden, in siedendem Wasser löslichen, rhombischen Tafeln aus. Wird reines Benzil so lange mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilauge gekocht, bis die erst entstandene blaue Färbung wieder verschwunden ist, so bildet sich das Kalisalz einer neuen Säure, der **Benzilsäure** oder **Stilbylsäure** = $HO,C^{28}H^{11}O^5$, welche aus dem Salze durch Behandeln desselben mit Salzsäure ausgeschieden werden kann. Die Benzilsäure krystallisirt in geruchlosen, säuerlich-bitter schmeckenden, bei 100° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen, durchsichtigen, glänzenden Krystallnadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt violett-rothe Dämpfe, welche sich zu einer carminrothen, öligen, nicht näher untersuchten Flüssigkeit condensiren, während Kohle zurückbleibt. Mit den Basen bildet sie Salze, welche alle beim Erhitzen einen violett-rothen Dampf entwickeln. Erhitzt man nach *Cahours* Benzilsäure mit Phosphorpentachlorid (PCl^5), so erhält man neben Phosphoroxychlorid als Destillat eine bei 270° siedende, durchdringend riechende, farblose Flüssigkeit, das **Chlorbenzil** = $C^{28}H^{11}ClO^4$.

Wird das Benzoïn mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht erst eine blaue, dann braun, grün und endlich schwarz werdende Auflösung. Wird Benzoïn mit Alkohol und wässerigem Ammoniak längere Zeit (mehrere Monate) in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, so bildet sich das **Benzoïnamid** = $N^4+3(C^{28}H^{12})$, eine geruch- und geschmacklose, schmelzbare, ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol und Aether wenig lösliche, nur in microscopischen, feinen weissen Nadeln krystallisirende Substanz. Wird durch eine Auflösung von Benzoïn in wasserfreiem Alkohol ein Strom von Ammoniakgas geleitet, so bildet sich hauptsächlich nach *Laurent* **Benzoïnam** = $C^{56}H^{24}N^2O^2$, eine in Weingeist und Aether schwer lösliche, in Wasser unlösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz. Ausser dem Benzoïnam entstehen hierbei noch andere, weniger genau untersuchte Verbindungen. Wird Benzoïn mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so verwandelt es sich in Benzoësäure; wird es mit weingeistiger Kalilösung übergossen, so löst es sich darin sogleich mit Purpurfarbe auf.

Wird Bittermandelöl mit Chlor in Berührung gebracht, so finden verschiedene Zersetzungen statt, je nach der Art und Weise, in welcher die beiden Körper miteinander in Berührung gebracht werden.

Leitet man trockenes Chlorgas über reines Bittermandelöl, so geschieht eine vollständige Einwirkung nur allmälig, nach *Laurent* scheiden sich zunächst glänzende, farblose Blättchen einer geruchlosen, leicht schmelzbaren, beim Erhitzen in ihre Bestandtheile zerfallenden Verbindung von Bittermandelöl mit Chlorbenzoyl = $C^{14}H^6O^2+C^{14}H^5ClO^2$ aus. Nur wenn man so lange Chlorgas zu dem Bittermandelöl leitet, bis selbst in der Siedehitze kein

Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, so erhält man das reine **Chlorbenzoyl** $= C^{14}H^{5}ClO^{2}$, eine wasserhelle, eigenthümlich reizend Meerrettig ähnlich riechende, mit leuchtender stark russender Flamme brennbare, schwer flüchtige Flüssigkeit von 1,196 spec. Gew. Das Chlorbenzoyl wird durch warmes Wasser rasch zu Benzoësäure und Chlorwasserstoff zersetzt. Wird es mit Jodkalium erhitzt, so erhält man als Destillat **Jodbenzoyl** $= C^{14}H^{5}JO^{2}$, welches im reinen Zustande farblose, leicht schmelzbare Krystalle darstellt. Wird das Chlorbenzoyl mit fein vertheiltem Schwefelblei erhitzt, so erhält man als Destillat das **Schwefelbenzoyl**, eine weiche, krystallinische, gelbe, unangenehm knoblauchartig riechende Verbindung. Leitet man über reines Chlorbenzoyl einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so bildet sich neben Salmiak das **Benzoamid** $= C^{14}H^{7}NO^{2} = H^{2}N + C^{14}H^{5}O^{2}$. Dieses krystallisirt aus heisser Lösung in perlmutterglänzenden Blättern, aus kalter in seidenartig glänzenden, langen, haarförmigen Nadeln oder in grossen durchsichtigen Krystallen, es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 115° und lässt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimiren. Seine Dämpfe riechen wie Bittermandelöl, sind leicht entzündlich und brennen mit russender Flamme. Das Benzamid vereinigt sich mit Brom zu rubinrothen Krystallen von **Brombenzamid** $= C^{14}H^{7}NO^{2} + Br^{2}$. Durch Säuren und Alkalien wird das Benzamid in Benzoësäure und Ammoniak übergeführt.

Leitet man feuchtes Chlorgas in Bittermandelöl, so erstarrt das letztere unter Entwicklung von Salzsäure zu einem Krystallbrei von sogenannter **stilbyliger Säure** $= HO,C^{28}H^{11}O^{4}$, einer in farblosen schmelzbaren Krystallen erscheinenden Verbindung, welche nach *Liebig* aus 2 Aeq. Bittermandelöl und 1 Aeq. Benzoësäure besteht, also **benzoësaures Bittermandelöl** $= 2\,(C^{14}H^{6}O^{2}) + HO,C^{14}H^{5}O^{3} = C^{42}H^{18}O^{8}$ ist. Diese Verbindung hat sehr viele Aehnlichkeit mit dem Benzoïn und enthält nur 1 Aeq. Sauerstoff mehr als das letztere; auch zu der Benzilsäure steht sie in naher Beziehung:

Benzoïn (siehe S. 241)	$= C^{28}H^{12}O^{4}$
Stilbylige Säure	$= C^{28}H^{12}O^{5}$
Benzilsäure (S. 242)	$= C^{28}H^{12}O^{6}$.

Wird Bittermandelöl mit Brom in Berührung gebracht, so bildet sich unter Wärmeentwicklung das bräunlich gefärbte, aromatisch riechende, in grossblätterigen Krystallen erscheinende **Brombenzoyl** $= C^{14}H^{5}BrO^{2}$.

Wird das Bittermandelöl mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so erhält man nach *Cahours* neben Phosphoroxychlorid $(PCl^{3}O^{2})$ als Destillat zugleich eine bei 206° siedende, farblose, durchsichtige, durchdringend riechende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,245 spec. Gew., das sogenannte **Chlorobenzol** $= C^{14}H^{6}Cl^{2}$, ein Bittermandelöl, in welchem 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind. Wird das Chlorobenzol mit einer alkoholischen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in Berührung gebracht, so bildet sich unter Ausscheidung von Chlorkalium eine in glänzenden, weissen, bei 64°

16*

schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Substanz, das **Sulfobenzol** = $C^{14}H^{6}S^{2}$.

Wird Bittermandelöl mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erstarrt das Gemenge und es bildet sich stilbylige Säure. Auch beim Behandeln des Bittermandelöles mit Chlorschwefel bildet sich stilbylige Säure.

Erhitzt man das Bittermandelöl mit Salpetersäure, so verwandelt es sich erst in Benzoësäure und später in Nitrobenzoësäure. Nach den neueren Untersuchungen von *Bertagnini* wirkt rauchende Salpetersäure sehr energisch auf das Bittermandelöl ein, besonders wenn sie noch mit 2 Thln. Schwefelsäure gemengt wird. Es entsteht hieraus eine neue, in Nadeln krystallisirende, schmelzbare und sublimirbare, geruchlose, stechend schmeckende, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz, der **Nitrobenzoylwasserstoff** = $C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{2}$. Dieser lässt sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Wird er im directen Sonnenlichte mit Chlorgas behandelt, so bildet sich **Chlornitrobenzoylwasserstoff** = $C^{14}H^{4}Cl(NO^{4})O^{2}$, welcher identisch mit dem Nitrobenzoyloxychlorid (siehe S. 235) ist. Leitet man in die weingeistige Lösung des Nitrobenzoylwasserstoffes Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich eine feste weisse Substanz, der **Nitrosulfbenzoylwasserstoff** = $C^{14}H^{5}(NO^{4})S^{2}$ und wird dieser mit Ammoniak übergossen, so entsteht neben Schwefelwasserstoff das als leichtes weisses Pulver erscheinende **Trinitro-Hydrobenzamid** = $C^{42}H^{15}, 3(NO^{4})N^{2}$, und dieses geht beim Behandeln mit Kali in eine in kleinen Warzen krystallisirende basische Verbindung, in das **Trinitro-Amarin** = $C^{42}H^{15}N^{5}O^{12}$ über. Der Nitrobenzoylwasserstoff kann sich nach *Bertagnini* leicht beim blossen Schütteln mit den concentrirten Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien vereinigen. Mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak bildet er durchsichtige, in Wasser leicht lösliche, bitter schmeckende Prismen = $H^{3}N,\widehat{HO},S^{2}O^{4}+C^{14}H^{5}NO^{6}+2aq.$; mit zweifach schwefligsaurem Natron blätterige Krystalle = $NaO,S^{2}O^{4}+C^{14}H^{5}NO^{6}+11\,aq.$

Versetzt man eine wässerige Auflösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure und dampft unter Zusatz von concentrirter Salzsäure ein, so entsteht neben Salmiak eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure, die sogenannte **Mandelsäure** = $HO+C^{16}H^{7}O^{5} = C^{14}H^{6}O^{2}+HO,C^{2}HO^{3}$. Diese krystallisirt leicht, schmeckt ziemlich stark sauer, riecht schwach nach bittern Mandeln, schmilzt und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare neutrale Salze, die wie die reine Säure in Wasser meistens löslich sind. Dampft man die wässerige Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit wenig Salzsäure nicht ganz bei 100° ein, so scheidet sich eine geruchlose ölige Verbindung aus, welche **blausaures Bittermandelöl** = $HCy+C^{14}H^{6}O^{2}$ ist und welche beim Erhitzen in ihre Bestandtheile zerfällt. Eine ähnliche feste, weisse, flockige Verbindung, das sogenannte **Oxycyanpicramyl** = $C^{14}H^{6}Cy^{2}+2(C^{14}H^{6}O^{2})$ entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und wasserfreier Blausäure mit alkoholischer Kalilösung.

Wird reines Bittermandelöl mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, so bildet sich neben Wasser das **Schwefelpicramyl** = $C^{14}H^{6}S^{2}$, auch **Sulfobenzoylwasserstoff** genannt. Dieses ist weiss, pulverförmig, in Wasser und Alkohol unlöslich, von schwachem Schwefelgeruch. Es schmilzt bei ungefähr 95°. In höherer Temperatur zerfällt es in folgende 4 Producte: 1) In Schwefelkohlenstoff; 2) in Schwefelwasserstoff; 3) in reines **Picramyl** = $C^{14}H^{6}$, eine in perlmutterglänzenden, geruch- und geschmacklosen, besonders leicht in Aether löslichen Krystallen erscheinende Verbindung, welche beim Erwärmen schmilzt und bei 292° sich verflüchtigt. Beim Behandeln mit concentrirter Chromsäure geht das Picramyl in Bittermandelöl über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es in **Nitrostilbyl** = $C^{28}H^{11}(NO^{4})$, eine gelbe harzige Substanz umgewandelt und bei längerer Einwirkung bilden sich noch andere Substitutionsproducte. Leitet man zu geschmolzenem Picramyl so lange Chlorgas, bis eine Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen erfolgt, so bildet sich das in kleinen Nadeln krystallisirende, in Alkohol wenig, in kochendem Aether leichter lösliche a **Chlorpicramyl** (Picramylmonochlorid) = $C^{14}H^{6}Cl$, und wird dieses mit einer alkoholischen Kalilösung gekocht, so zerfällt es zu Chlorkalium und zu einer ölartigen, ohne Zersetzung flüchtigen Flüssigkeit, dem a **Chlorstilbyl** = $C^{28}H^{11}Cl$, welches sich direct mit Brom zu einer krystallinischen Substanz, dem **Chlorbromstilbyl** = $C^{28}H^{11}ClBr^{2}$, vereinigt. Lässt man dagegen auf Picramyl lange Zeit in der Wärme Chlorgas einwirken, so bildet sich eine in linsenförmigen, in Aether schwer löslichen Krystallen erscheinende Verbindung, das **dreifach Chlorstilbyl** = $C^{28}H^{11}Cl^{3}$. Beim Behandeln von Picramyl mit Brom bildet sich **Brompicramyl** = $C^{14}H^{6}Br^{2}$ als weisses Pulver. 4) In **Thionessal** = $C^{26}H^{9}S$, eine in farblosen, geruchlosen, bei 178° schmelzenden, in siedendem Alkohol und Aether wenig löslichen, seidenartig glänzenden Krystallnadeln erscheinende Verbindung, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigt und einen Dampf bildet, der sich leicht entzünden lässt und mit röthlicher russender Flamme brennt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird es in **Nitrothionessal** = $C^{26}H^{7}2(NO^{4})S$, ein gelbes, unkrystallinisches, schmelzbares, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, übergeführt. Beim Behandeln mit Brom verwandelt sich das Thionessal in krystallinisches **Bromthionessal** = $C^{26}H^{7}Br^{2}S$. Das Schwefelpicramyl wird durch Salpetersäure rasch zu Benzoësäure und Bittermandelöl oxydirt, auch durch Chlor und Brom wird es schnell verändert.

Wird Bittermandelöl mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in Berührung gebracht, so bildet sich Schwefelpicramyl, und ausser diesem entstehen zugleich Verbindungen von Schwefelpicramyl mit stickstoffhaltigen Körpern, so z. B. das krystallinische **Sulfazopicramyl** = $C^{126}H^{54}N^{2}S^{12}$ und das **Azosulfpicramyl** = $C^{84}H^{36}N^{4}S^{6}$. Destillirt man die gesammten Producte, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf Bittermandelöl entstehen, so erhält man folgende Verbindungen: 1) Picramyl, 2) Thionessal, 3) Lophin (siehe Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl), 4) verschiedene ölige Producte, 5) **Picril** =

$N + C^{42}H^{15}O^4$. Dieses krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden, in Wasser nicht, in Weingeist wenig, in Aether leicht löslichen Octaëdern. Es wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure zersetzt und in Substitutionsproducte umgewandelt.

Wird Bittermandelöl mit Ammoniak zusammengebracht, so entstehen verschiedene sehr interessante neue Producte:

1. **Hydrobenzamid, Stickstoffpicramyl** $= C^{42}H^{18}N^2$ bildet sich bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf reines Bittermandelöl. Es krystallisirt in wasserhellen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, geruch- und geschmacklosen, bei 110° schmelzenden, regelmässigen Octaëdern. Durch Salzsäure wird es zu Salmiak und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniakgas und ein flüchtiges Oel, und zurück bleibt ein Gemenge von einer in Aether löslichen Substanz und dem in Aether unlöslichen **Lophin** $= C^{46}H^{17}N^2$. Dieses krystallisirt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, bei 200° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln. Es ist eine organische Basis und bildet mit den meisten Säuren in Weingeist leicht lösliche krystallinische Verbindungen. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Substitutionsproduct **Nitrolophin** daraus gebildet. Wird das Stickstoffpicramyl einige Stunden lang mit einer Kalilösung gekocht, so verwandelt es sich in die damit metamere organische Basis, das **Amarin** $= C^{42}H^{18}N^2$, welche sich auch bildet, wenn man eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniakgas sättigt. Das Amarin krystallisirt in sechsseitigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Es schmilzt bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung von Ammoniakgas zu einem flüchtigen Oele und einer krystallinischen sublimirbaren Substanz, dem **Pyroamarin** $= C^{21}H^8N$. Durch Oxydationsmittel wird Benzoësäure gebildet. Das Amarin ist eine starke Basis und bildet mit den Säuren krystallinische Verbindungen. Schmilzt man Hydrobenzamid mit gepulvertem Kalihydrat in einer silbernen Schale zusammen, so entsteht das in kleinen, bei 245° schmelzenden, in höherer Temperatur sublimirenden Krystallen erscheinende **Benzostilbin** $= C^{16}H^6O$ und zugleich das krystallinische, in Wasser und Weingeist unlösliche, bei 248° schmelzende **Benzolon** $= C^{11}H^4O$, welches sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit schöner rother Farbe auföst.

2. **Benzhydramid** $= C^{42}H^{18}N^2$ ist isomer mit dem Hydrobenzid, krystallisirt in farblosen vielseitigen Prismen, schmilzt und zersetzt sich in höherer Temperatur.

3. **Benzoylazotid** $= C^{30}H^{12}N^2$ ist isomer mit dem Stickstoffbenzoyl (siehe S. 238), geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, krystallinisch und giebt bei der trockenen Destillation Lophin und **Amaron** $= C^{32}H^{11}N$, eine in kleinen Nadeln krystallisirende, farblose, geruchlose, in Schwefelsäure mit schöner blutrother Farbe lösliche, bei 233° schmelzende Substanz.

4. **Azobenzoyl** $= C^{42}H^{15}N$ ist ein weisses, geruchloses, in Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver, welches in der Hitze zu Lophin und Amaron zerfällt.

5. **Azobenzoïd** $= C^{84}H^{33}N^5$ bildet sich, wenn man ein mit Was-

serdämpfen gesättigtes Bittermandelöl mit Ammoniak in Berührung bringt, und bleibt beim Behandeln der erhaltenen öligen Masse mit Alkohol als amorpher Körper zurück.

6. **Azobenzoïdin** = $C^{84}H^{33}N^5$ ist isomer mit dem Azobenzoïd und bildet sich neben diesem, doch löst es sich in Alkohol auf und krystallisirt in geruchlosen schiefen Prismen.

7. **Azobenzoïtid** = $C^{84}H^{33}N^5$ ist ebenfalls isomer und in Aether etwas löslich und krystallisirt in sechsseitigen Blättchen.

8. **Benzamil** = $C^{28}H^{10}NO^2$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf mit Kali behandeltes Bittermandelöl, ist ein weisses, in Weingeist und Aether fast unlösliches, krystallinisches Pulver, welches bei 170° schmilzt.

9. **Dibenzoylimid** = $C^{28}H^{13}NO^2$, von *Robson* bei dem Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl erhalten, ist ein in siedendem Alkohol und Aether unlösliches, in glänzenden fedrigen Krystallen erscheinendes Pulver.

10. **Benziminsäure** bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl. Sie erscheint in seidenartigen schneeweissen Krystallen.

Lässt man auf Bittermandelöl Ammoniak und Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht nach *Quadrat* das in farblosen körnigen Krystallen erscheinende **Schwefelcyanbenzoyl** = $C^{16}H^5NS^2$. An der Luft werden die Krystalle gelb, zersetzen sich, beim Erhitzen destillirt Bittermandelöl. Mit Eisenchlorid bildet das Schwefelcyanbenzoyl, wie alle Schwefelcyanverbindungen, eine blutrothe Flüssigkeit.

Lässt man Wasser längere Zeit auf rohes Bittermandelöl einwirken, so bildet sich nach *Laurent* das **Bibenzamid** oder **Benzimid** = $C^{28}H^{11}NO^4$, eine leichte, flockige, aus feinen, leichten Lamellen bestehende Masse, welche sich ohne Zersetzung sublimiren lässt und durch rauchende Schwefelsäure mit schöner indigblauer Farbe aufgelöst wird. Durch eine Auflösung von Kalk in Alkohol wird es zu Benzoësäure und Ammoniak zersetzt.

Verbindungen: Das Bittermandelöl ist besonders ausgezeichnet durch sein Vermögen, mit mehreren Säuren gepaarte Säuren zu bilden. Es vereinigt sich mit der Benzoësäure (siehe S. 243), mit der Ameisensäure (siehe S. 244), mit wasserfreier Schwefelsäure u. s. w., auch mit Cyanwasserstoff (siehe S. 244).

Nach den neuesten Untersuchungen von *Bertagnini* kann das Bittermandelöl sehr schön krystallisirende Verbindungen mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bilden und es entstehen dieselben schon beim blossen Schütteln einer concentrirten Lösung dieser Salze mit Bittermandelöl. *Bittermandelöl-zweifach schwefligsaures Natron* = NaO, $S^2O^4 + C^{14}H^6O^2 + 2$ aq. krystallisirt in zusammengewachsenen, in Wasser sehr leicht löslichen, schwach nach Bittermandelöl

$N + C^{42}H^{15}O^{4}$. Dieses krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden, in Wasser nicht, in Weingeist wenig, in Aether leicht löslichen Octaëdern. Es wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure zersetzt und in Substitutionsproducte umgewandelt.

Wird Bittermandelöl mit Ammoniak zusammengebracht, so entstehen verschiedene sehr interessante neue Producte:

1. **Hydrobenzamid, Stickstoffpicramyl** = $C^{42}H^{18}N^{2}$ bildet sich bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf reines Bittermandelöl. Es krystallisirt in wasserhellen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, geruch- und geschmacklosen, bei 110° schmelzenden, regelmässigen Octaëdern. Durch Salzsäure wird es zu Salmiak und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniakgas und ein flüchtiges Oel, und zurück bleibt ein Gemenge von einer in Aether löslichen Substanz und dem in Aether unlöslichen **Lophin** = $C^{46}H^{17}N^{2}$. Dieses krystallisirt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, bei 200° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln. Es ist eine organische Basis und bildet mit den meisten Säuren in Weingeist leicht lösliche krystallinische Verbindungen. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Substitutionsproduct **Nitrolophin** daraus gebildet. Wird das Stickstoffpicramyl einige Stunden lang mit einer Kalilösung gekocht, so verwandelt es sich in die damit metamere organische Basis, das **Amarin** = $C^{42}H^{18}N^{2}$, welche sich auch bildet, wenn man eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniakgas sättigt. Das Amarin krystallisirt in sechsseitigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Es schmilzt bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung von Ammoniakgas zu einem flüchtigen Oele und einer krystallinischen sublimirbaren Substanz, dem **Pyroamarin** = $C^{21}H^{8}N$. Durch Oxydationsmittel wird Benzoësäure gebildet. Das Amarin ist eine starke Basis und bildet mit den Säuren krystallinische Verbindungen. Schmilzt man Hydrobenzamid mit gepulvertem Kalihydrat in einer silbernen Schale zusammen, so entsteht das in kleinen, bei 245° schmelzenden, in höherer Temperatur sublimirenden Krystallen erscheinende **Benzostilbin** = $C^{16}H^{6}O$ und zugleich das krystallinische, in Wasser und Weingeist unlösliche, bei 248° schmelzende **Benzolon** = $C^{11}H^{4}O$, welches sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit schöner rother Farbe auflöst.

2. **Benzhydramid** = $C^{42}H^{18}N^{2}$ ist isomer mit dem Hydrobenzid, krystallisirt in farblosen vielseitigen Prismen, schmilzt und zersetzt sich in höherer Temperatur.

3. **Benzoylazotid** = $C^{30}H^{12}N^{2}$ ist isomer mit dem Stickstoffbenzoyl (siehe S. 238), geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, krystallinisch und giebt bei der trockenen Destillation Lophin und **Amaron** = $C^{32}H^{11}N$, eine in kleinen Nadeln krystallisirende, farblose, geruchlose, in Schwefelsäure mit schöner blutrother Farbe lösliche, bei 233° schmelzende Substanz.

4. **Azobenzoyl** = $C^{42}H^{15}N$ ist ein weisses, geruchloses, in Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver, welches in der Hitze zu Lophin und Amaron zerfällt.

5. **Azobenzoïd** = $C^{84}H^{33}N^{5}$ bildet sich, wenn man ein mit Was-

serdämpfen gesättigtes Bittermandelöl mit Ammoniak in Berührung bringt, und bleibt beim Behandeln der erhaltenen öligen Masse mit Alkohol als amorpher Körper zurück.

6. **Azobenzoïdin** = C^{84},$H^{33}N^{5}$ ist isomer mit dem Azobenzoïd und bildet sich neben diesem, doch löst es sich in Alkohol auf und krystallisirt in geruchlosen schiefen Prismen.

7. **Azobenzoïtid** = $C^{84}H^{33}N^{5}$ ist ebenfalls isomer und in Aether etwas löslich und krystallisirt in sechsseitigen Blättchen.

8. **Benzamil** = $C^{28}H^{10}NO^{2}$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf mit Kali behandeltes Bittermandelöl, ist ein weisses, in Weingeist und Aether fast unlösliches, krystallinisches Pulver, welches bei 170° schmilzt.

9. **Dibenzoylimid** = $C^{28}H^{13}NO^{2}$, von *Robson* bei dem Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl erhalten, ist ein in siedendem Alkohol und Aether unlösliches, in glänzenden fedrigen Krystallen erscheinendes Pulver.

10. **Benziminsäure** bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl. Sie erscheint in seidenartigen schneeweissen Krystallen.

Lässt man auf Bittermandelöl Ammoniak und Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht nach *Quadrat* das in farblosen körnigen Krystallen erscheinende **Schwefelcyanbenzoyl** = $C^{16}H^{5}NS^{2}$. An der Luft werden die Krystalle gelb, zersetzen sich, beim Erhitzen destillirt Bittermandelöl. Mit Eisenchlorid bildet das Schwefelcyanbenzoyl, wie alle Schwefelcyanverbindungen, eine blutrothe Flüssigkeit.

Lässt man Wasser längere Zeit auf rohes Bittermandelöl einwirken, so bildet sich nach *Laurent* das **Bibenzamid** oder **Benzimid** = $C^{28}H^{11}NO^{4}$, eine leichte, flockige, aus feinen, leichten Lamellen bestehende Masse, welche sich ohne Zersetzung sublimiren lässt und durch rauchende Schwefelsäure mit schöner indigblauer Farbe aufgelöst wird. Durch eine Auflösung von Kalk in Alkohol wird es zu Benzoësäure und Ammoniak zersetzt.

Verbindungen: Das Bittermandelöl ist besonders ausgezeichnet durch sein Vermögen, mit mehreren Säuren gepaarte Säuren zu bilden. Es vereinigt sich mit der Benzoësäure (siehe S. 243), mit der Ameisensäure (siehe S. 244), mit wasserfreier Schwefelsäure u. s. w., auch mit Cyanwasserstoff (siehe S. 244).

Nach den neuesten Untersuchungen von *Bertagnini* kann das Bittermandelöl sehr schön krystallisirende Verbindungen mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bilden und es entstehen dieselben schon beim blossen Schütteln einer concentrirten Lösung dieser Salze mit Bittermandelöl. *Bittermandelöl-zweifach schwefligsaures Natron* = NaO, $S^{2}O^{4}+C^{14}H^{6}O^{2}+2$ aq. krystallisirt in zusammengewachsenen, in Wasser sehr leicht löslichen, schwach nach Bittermandelöl

riechenden Prismen. Es wird durch Säuren, Alkalien und durch Erwärmen zersetzt und liefert hierbei reines Bittermandelöl, weshalb man diese Verbindung zur Reindarstellung dieses Oeles benutzen kann (siehe S. 239).

Bittermandelöl-zweifach schwefligsaures Kali $= KO,S^2O^4 + C^{14}H^6O^2 + 2$ aq. gleicht ganz der eben erwähnten Verbindung. Mit **zweifach schwefligsaurem Ammoniak** konnte keine krystallinische Verbindung dargestellt werden.

2. Spiroylige Säure, Salicylige Säure, Salicylwasserstoff $= C^{14}H^5O^3 = SpO^3$.

Aequivalent = 113.

Vorkommen und Bildung: Die spiroylige Säure findet sich schon in der Natur gebildet vor in den Blüthen der *Spiraea ulmaria*, sowie nach *Wicke* in allen lebenden Theilen dieser Pflanze und der meisten krautartigen Spiraeen, in *Spiraea Filipendula*, *digitata* u. s. w.; sie bildet sich ferner bei der Destillation des Salicins oder beim Erhitzen des Salicins mit Chromsäure. Interessant ist, dass die auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Crysomela populi* salicylige Säure secerniren. Drückt man diese Larven, so treten aus den längs des Körpers derselben befindlichen Wärzchen kleine Oeltropfen aus, welche aus dieser Säure bestehen, die durch den Lebensprocess dieser Thiere aus Salicin gebildet worden ist.

Darstellung: Die spiroylige Säure kennt man bis jetzt nur als spiroyligsaures Hydrat $= HO,C^{14}H^5O^3$ und dieses wird entweder durch Destillation der Blüthen von *Spiraea ulmaria* mit Wasser, gleich einem ätherischen Oele dargestellt; oder man destillirt ein Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. saurem chromsauren Kali, $4^1/_2$ Thln. Schwefelsäurehydrat und 36 Thln. Wasser so lange, als noch Oeltropfen übergehen. Das Destillat wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, die alkalische, vom Aether getrennte Flüssigkeit mit Phosphorsäure destillirt und das Destillat endlich über Chlorcalcium rectificirt, wobei die reine Säure übergeht.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die spiroylige Säure ist ein farbloses, äusserst angenehm nach Spi-

raeablüthen riechendes, brennend scharf schmeckendes Oel. Sie siedet bei 196°, wird bei — 20° fest und krystallinisch, besitzt ein spec. Gew. = 1,17, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Sie ist nicht giftig und findet sich im Harne wieder in unverändertem Zustande (Unterschied von der Benzoësäure).

Ansichten über die Constitution: Nach *Piria* enthält die spiroylige Säure im Hydratzustande ein eigenthümliches sauerstoffhaltiges Radical, das Salicyl = $C^{14}H^{5}O^{4}$, welches ververbunden ist mit 1 Aeq. Wasserstoff zu Salicylwasserstoff = $H+C^{14}H^{5}O^{4}$. Nach *Löwig* ist das Radical der spiroyligen Säure das Spiroyl = $C^{14}H^{5}O^{2}$, und es besteht aus folgenden Theilen: nämlich aus dem Kohlenstoffkern = C^{6}, aus dem activen Molecül = $C^{2}H$, aus 1 Aeq. des Componenten $C^{2}H^{2}$ und aus dem Paarling $C^{4}H^{2},O^{2}$. Nach *Löwig* ist somit das Hydrat der spiroyligen Säure = $HO,C^{4}H^{2},O^{2}+(C^{2}H^{2},C^{6},C^{2}H)O$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die spiroylige Säure verändert sich nicht an der Luft. Erhitzt man sie mit einem Ueberschusse von Kalihydrat, so wird sie unter Wasserstoffgasentwicklung in Spiroylsäure (siehe diese) umgewandelt; dieselbe Veränderung erleidet sie beim Behandeln mit Chromsäure. Löst man spiroylige Säure in überschüssiger Kalilauge und lässt die Lösung an der Luft stehen, so zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure und **Mellansäure** = $C^{10}H^{4}O^{5}$, indem sie sich schwarz färbt. Die Mellansäure ist ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nicht, in Alkalien, Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver.

Lässt man Salpetersäure auf spiroylige Säure einwirken, so bildet sich als erstes Product **nitrospiroylige Säure** = $HO,C^{14}H^{4}NO^{4}O^{3}$, eine leicht und schön krystallisirende, geruchlose, kratzend schmeckende, schwach gelblich gefärbte, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliche, schmelzbare und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtige Verbindung. Mit den Basen giebt sie gelblich gefärbte Salze. Lässt man längere Zeit concentrirte Salpetersäure auf die spiroylige Säure einwirken, so geht sie in Pikrinsalpetersäure (siehe Zersetzungen des Indigo) über.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur so lange über das Hydrat der spiroyligen Säure Chlorgas, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird, so bildet sich die **a chlorspiroylige Säure** = $HO,C^{14}H^{4}ClO^{3}$, eine in weissen, rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirende, leicht schmelzbare, angenehm aromatisch riechende, ohne Zersetzung sublimirbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, welche sich mit den Basen zu gelb gefärbten Salzen vereinigt und beim Behandeln mit trockenem Ammoniakgas das sogenannte **Chlorspiroylimidamid**, **Chloros-**

amid = $C^{42}H^{15}Cl^{3}N^{2}O^{6}$ bildet. Dieses erscheint in kleinen gelblichen, geschmacklosen, in Alhohol und Aether leicht löslichen Krystallschuppen. Schüttelt man die spiroylige Säure längere Zeit mit starkem Chlorwasser, so bildet sich die **bichlorspiroylige Säure** = $HO,C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{3}$, eine rothe, ölige, reizend und beissend riechende Flüssigkeit.

Lässt man auf spiroylige Säure Brom einwirken, so bildet sich die **a bromspiroylige Säure** = $HO+C^{14}H^{4}BrO^{3}$, eine in haarförmigen Säulchen krystallisirende, Farbstoffe bleichende Substanz. Wird dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, so bildet sich die **oxysulfobromspiroylige Säure** = $HO+C^{14}H^{4}Br+OS^{2}$. Bei längerer Einwirkung von Brom auf spiroylige Säure bildet sich die **b bromspiroylige Säure** = $HO+C^{14}H^{3}Br^{2}O^{3}$ in grossen gelben Krystallen, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff nach *Heerlein* ebenfalls in eine schwefelhaltige Verbindung übergeführt werden.

Löst man spiroylige Säure in Alkohol auf und setzt man Ammoniak hinzu, so bildet sich **Spiroylimidamid** oder **Spiroylimid** = $C^{42}H^{18}N^{2}O^{6}$, welches in schweren schön gelben Krystallen erscheint, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich ist, beim Erhitzen schmilzt und sich zersetzt. Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt es zu Ammoniak und zu spiroyligsaurem Kali. Wird es in der wässerigen Lösung mit Kupferoxyd-Ammoniak vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich smaragdgrün und man erhält beim Verdampfen glänzende smaragdgrüne Krystallblättchen von **Spiroylimidkupfer** = $C^{42}H^{18}Cu^{3}N^{3}O^{6}$. Versetzt man eine Auflösung von Eisenchlorid mit so viel Weinsäure, dass durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht, so färbt sich dieselbe schön blutroth, wenn man eine alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung von Spiroylimidamid hinzusetzt, und es scheiden sich kleine glänzende dunkelrothe Krystalle von **Spiroylimideisen** = $C^{42}H^{18}Fe^{2}N^{3}O^{6}$ aus.

Verbindungen: Die spiroylige Säure ist eine ziemlich starke Säure, welche mit den Basen theils neutrale, theils saure Salze bildet, deren Lösungen, sowie die Lösung der reinen Säure, besonders dadurch ausgezeichnet sind, dass sie mit Eisenoxydsalzlösungen eine intensiv violett gefärbte Flüssigkeit bilden. Die meisten sind gelb gefärbt.

Erwähnungswerth ist das *spiroyligsaure Kupferoxyd* = $CuO,C^{14}H^{5}O^{3}$, ein in bräunlich grünen Krystallen erscheinendes Salz, welches bei seiner trockenen Destillation neben Kohlensäure und Kohlenoxydgas ein Destillat giebt, das neben dem Hydrat der spiroyligen Säure und spiroylsaurem Kupferoxydul zugleich noch die sogenannte **paraspiroylige Säure** enthält, eine in farblosen vierseitigen Prismen krystallisirende, bei 127° schmelzende, bei 180° sublimirende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, indifferente, selbst durch concentrirte Kalilauge nicht zu ver-

ändernde Substanz, deren Zusammensetzung $= C^{14}H^5O^3$, also entsprechend der wasserfreien spiroyligen Säure ist. Dieselbe Substanz entsteht nach *Cahours*, wenn man Chlorbenzoyl (siehe dieses S. 243) auf reine spiroylige Säure einwirken lässt. Ausserdem kann sich die spiroylige Säure gleich dem Bittermandelöle auch mit den zweifach schwefligsauren Alkalien vereinigen zu krystallinischen Verbindungen, so ist z. B. das *spiroyligsaure zweifach schwefligsaure Kali* $= KO,S^2O^4 + C^{14}H^6O^4 + aq.$ und krystallisirt in nadelförmig gruppirten Aggregaten. Ganz entsprechende Verbindungen bilden auch die Substitutionsproducte der spiroyligen Säure, z. B. die nitrospiroylige Säure, die chlorspiroylige Säure u. s. w.

3. Spiroylsäure, Salicylsäure $= C^{14}H^5O^5 = SpO^5$.

Aequivalent = 129.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Spiroylsäure findet man in der Natur in dem ätherischen Oele der *Gaultheria procumbens*, gebunden an Methyloxyd (siehe Verbindungen des Methyloxydes). Erhitzt man das Gaultheriaöl mit concentrirter Kalilauge auf 45°, so entweicht Methyloxydhydrat und es bildet sich spiroylsaures Kali, aus welchem sich die reine Säure leicht durch Zusatz von Salzsäure ausscheiden lässt. Die gefällte Säure wird zur Reinigung in Aether gelöst und aus dieser Lösung durch freiwillige Verdunstung krystallisirt. Künstlich entsteht die Spiroylsäure aus Salicin oder aus spiroyliger Säure, wenn man diese Körper so lange mit einem Ueberschusse von Kalihydrat erhitzt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich das gebildete spiroylsaure Kali auf und durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus der Lösung die reine Säure gefällt. Auch beim Erhitzen von Indigo, Coumarin und einigen andern Körper mit Kalihydrat, sowie beim Behandeln der Anthranilsäure mit salpetriger Säure wird diese Säure gebildet.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Spiroylsäure krystallisirt besonders aus der ätherischen Lösung in ausgezeichnet schönen, glänzenden, farblosen, wasserhellen Prismen, von süsslichem, hintennach kratzendem Geschmacke.

Sie löst sich schwer und wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 150° und lässt sich bei allmäligem Erhitzen ohne Zersetzung ähnlich der Benzoësäure sublimiren.

Ansichten über die Constitution: Die Spiroylsäure ist bis jetzt noch nicht im wasserfreien Zustande dargestellt worden, sondern man kennt nur das Spiroylsäurehydrat $= HO + C^{14}H^{5}O^{5}$. Die Ansichten über ihre Constitution entsprechen den bei der spiroyligen Säure (von welcher sie sich nur durch einen Mehrgehalt zweier Aequivalente Sauerstoff unterscheidet) S. 249 mitgetheilten.

Umsetzungen und Zersetzungen: Erhitzt man die Spiroylsäure sehr rasch für sich, oder unterwirft man ein Gemenge derselben mit Glaspulver oder Aetzkalk der trockenen Destillation, so erhält man neben Kohlensäure einen neuen interessanten Körper, das **Spirol** $= C^{12}H^{6}O^{2}$.

Das Spirol wird auch **Phenyloxydhydrat, Phenylsäure, Carbolsäure, Phenol** und **Salicon** genannt, je nach der Substanz, aus welcher es gewonnen wird. Man findet dasselbe nämlich unter den Producten der trockenen Destillation sehr vieler verschiedener Körper, so z. B. besonders im Steinkohlentheer, ferner in den Producten der trockenen Destillation der spiroylsauren Alkalien, der Chinasäure, des Benzoëharzes, des Castoreums u. s. w. Es entsteht auch in geringer Menge, wenn man die Dämpfe von Essigsäure oder Alkohol durch glühende, mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhren leitet, sowie auch, wenn man Salicin mit Aetzkalk destillirt und, wie *Hofmann* gezeigt hat, auch beim Behandeln von Anilin mit salpetrigsaurem Silberoxyd oder salpetrigsaurem Kali u. s. w. Nach *Städeler* findet sich etwas Spirol im Harne.

Das reine vollkommen wasserfreie Spirol ist fest und wird in grossen, säulenförmigen, farblosen Krystallen erhalten, welche bei 35° schmelzen. Werden diese Krystalle mit der atmosphärischen Luft zusammengebracht, so schmelzen sie augenblicklich zu einer öligen, farblosen, das Licht brechenden Flüssigkeit, und deshalb erscheint das Spirol gewöhnlich im flüssigen Zustande. Sein spec. Gew. ist = 1,065. Bei 188° siedet es und lässt sich unverändert destilliren; es besitzt einen kreosotartigen (siehe Kreosot) starken Geruch und einen brennend scharfen, beissenden Geschmack. Es wirkt sehr ätzend und erzeugt auf der Haut Blasen. Innerlich genossen wirkt es sehr giftig. In Wasser ist es nur in geringer Menge löslich, besitzt auch selbst die Fähigkeit etwas Wasser aufzulösen und verliert dadurch seinen festen Aggregatzustand vollständig. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältnisse. Besonders charakteristisch ist, dass ein mit Spirol getränkter Fichten- oder Tannenholzspahn beim Eintauchen in Salzsäure eine blaue Farbe annimmt, und dass die wässerige Lösung des Spirols Eisenoxydsalze blau färbt. Das Spirol wirkt fäulnisswidrig, coagulirt Eiweiss und fällt den Leim aus seiner Lösung.

Wird das Spirol mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd erwärmt, so findet eine Reduction statt und es scheiden sich metallisches Silber oder Quecksilber aus. Das Spirol ist nach *Hofmann* und *Kolbe* das Oxydhydrat eines eigenthümlichen, im isolirten Zustande jedoch noch nicht bekannten Radicales, des **Phenyl** = $C^{12}H^5$, und somit als Phenyloxydhydrat = $HO+C^{12}H^5, O$ zu betrachten.

Durch Salpetersäure wird das Spirol sehr leicht und unter heftigem Zischen zersetzt und in verschiedene Substitutionsproducte übergeführt. Bei der ersten Einwirkung bildet sich die sogenannte **Nitrophenessäure** oder **b Nitrospiroylsäure** = $HO + C^{12}H^3, 2(NO^4)O$, eine in weisslich gelben, geruchlosen, intensiv bitter schmeckenden, bei 140° schmelzenden Krystallen erscheinende Substanz, welche die thierischen Gewebe, wie Haut, Haare, Nägel u. s. w. sehr stark und bleibend gelb färbt, beim raschen Erhitzen explodirt und mit den Basen gelb gefärbte, in Wasser lösliche, krystallisirbare, beim Erhitzen verpuffende Salze bildet. Lässt man längere Zeit Salpetersäure auf Spirol einwirken, so entsteht die Pikrinsalpetersäure (siehe Zersetzungen des Indigo).

Durch Chlor wird das Spirol ebenfalls, je nach der Dauer der Einwirkung, in verschiedene Substitutionsproducte übergeführt und zwar: 1) in **b Chlorspirolsäure** oder **Chlorophenessäure** = $HO + C^{12}H^3, Cl^2, O$, eine ölige, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit; 2) in **c Chlorspirolsäure** oder **Chlorophenissäure** = $HO+C^{12}H^2, Cl^3, O$, eine in seidenglänzenden, langen, weissen, zarten Nadeln krystallisirende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, eigenthümlich durchdringend riechende, sauer reagirende, bei 44° schmelzende, bei 205° ohne Zersetzung sublimirende Substanz, welche auch bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo und auf Anilin entsteht; 3) in **d Chlorspirolsäure** oder **Chlorophenussäure** = $HO+C^{12}Cl^5, O$, eine krystallinische Verbindung. Analog der Einwirkung des Chlors ist die des Broms auf Spirol. Behandelt man Spirol mit einem Gemenge von starker Salzsäure und chlorsaurem Kali, so bildet sich **Chloranil** (siehe oben S. 142).

Bringt man Spirol mit Schwefelsäurehydrat zusammen, so bildet sich die gepaarte **Spirolschwefelsäure**, welche jedoch noch nicht genauer bekannt ist.

Das Spirol besitzt schwach saure Eigenschaften und bildet mit den starken Basen unter Verlust von 1 Aeq. Wasser salzartige Verbindungen, so z. B. mit Kali das **phenylsaure Kali** = $KO+C^{12}H^5O$.

Wird reine Spiroylsäure mit mässig concentrirter Salpetersäure digerirt, so entsteht die

Nitrospiroylsäure = $HO, C^{14}H^4(NO^4)O^5$. Diese Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigblau und wird dann **Indigsäure** genannt, sowie auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin. Einige Chemiker nennen sie auch **Anilsäure**. Sie erscheint in weissen, sternförmig gruppirten, bitter schmeckenden, in siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln. In höherer Temperatur schmilzt sie und sublimirt ohne Zersetzung. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure in Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure übergeführt. Mit

Eisenoxydsalzen giebt sie eine rothe Flüssigkeit. Mit den Basen bildet sie gelbe oder rothe, krystallisirbare, bitter schmeckende Salze, welche sich entzünden lassen und wie Schiesspulver abbrennen.

Behandelt man Spiroylsäure mit Chlorgas, so bildet sich, wenn die erstere im Ueberschusse zugegen ist, die **a Chlorspiroylsäure** = $HO, C^{14}H^4, Cl, O^5$, bei überschüssigem Chlor dagegen die genauer bekannte **b Chlorspiroylsäure** = $HO. C^{14}H^3, Cl^2, O^5$, welche theils in Schuppen oder Nadeln, theils in leicht zerreiblichen Octaëdern krystallisirt. Ganz dieselben Producte bildet

Brom mit Spiroylsäure. Die **a Bromspiroylsäure** = $HO, C^{14}H^4Br, O^5$ krystallisirt in glänzenden Prismen, die **b Bromspiroylsäure** = $HO, C^{14}H^3Cl^2, O^5$ krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln und geht beim längeren Behandeln mit Brom im Sonnenlichte in **c Bromspiroylsäure** = $HO, C^{14}H^2Cl^3, O^5$, welche in kleinen gelben Prismen krystallisirt, über.

Wird die Spiroylsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erwärmt, so geht sie in Chloranil (siehe S. 142) über.

Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet sie eine gepaarte gummiartige Säure, die **Sulfospiroylsäure**.

Verbindungen: Die Spiroylsäure ist eine ziemlich starke Säure und bildet besonders mit den Alkalien farblose, in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, mit den schweren Metalloxyden dagegen in Wasser wenig lösliche Salze. Ausgezeichnet ist das Verhalten der Spiroylsäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd, mit welcher sie je nach der Verdünnung eine beinahe schwarze, bei sehr grosser Verdünnung eine deutlich violett gefärbte Flüssigkeit bildet.

Mit Ammoniak bildet die Spiroylsäure das **spiroylsaure Ammoniak** = $H^3N, \widehat{HO}, C^{14}H^5, O^5$, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei der trockenen Destillation zu Wasser und **Spiroylamidsäure, Spiroylamid** = $H^2N + C^{14}H^5O^4$ zerfällt. Diese sauer reagirende Substanz besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Anthranilsäure (siehe Zersetzungen des Indigo); sie krystallisirt in vierseitigen Prismen, schmilzt bei etwa 100° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

4. Toluylsäure = $C^{16}H^7O^3$ = ToO^3.

Aequivalent = 127.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Constitution: Die Toluylsäure kennt man bis jetzt nur verbunden mit Wasser als Toluylsäurehydrat

$= HO,C^{16}H^7O^3$. In der Natur ist sie noch nicht aufgefunden worden, dagegen bildet sie sich und kann dargestellt werden, wenn man 125 Gramme Cymol (auch Cymin $= C^{20}H^{14}$, siehe dieses) zwei bis drei Tage lang mit 500 Grammen Salpetersäure, welche vorher mit dem sechsfachen Gewichte von Wasser verdünnt worden war, auf die Weise destillirt, dass man das in die Vorlage überdestillirte immer wieder in die Retorte zurückgiesst. Lässt man dann die erhaltene Flüssigkeit erkalten, so erfüllt sie sich mit Krystallen von Toluylsäure, welche um so reiner und weisser sind, je verdünnter die angewandte Säure war. Die Krystalle werden dann gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt.

Die Toluylsäure hat in ihrer Eigenschaft sehr viel Uebereinstimmendes mit der Benzoësäure; wird sie durch eine stärkere Säure aus ihren Salzen abgeschieden, so erscheint sie als schwere, weisse, käsige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse. In kaltem Wasser ist sie wenig, in siedendem Wasser leicht und besonders leicht in Alkohol, Aether und Holzgeist auflöslich. In höherer Temperatur schmilzt sie erst und sublimirt dann in schönen farblosen Nadeln; sie ist geschmack- und geruchlos, im unreinen Zustande besitzt sie gewöhnlich einen widerlichen brenzlichen Geruch. Mit den Basen kann sie sich zu leicht löslichen Salzen vereinigen, welche aber wenig untersucht sind. Innerlich genossen wirkt sie nicht giftig, erleidet aber beim Durchgang durch den Organismus eine Veränderung, indem im Harne keine Toluylsäure mehr, sondern dafür ein anderer noch nicht bekannter (vielleicht der Hippursäure homologer?) Körper gefunden wird. Man kann sie als eine Verbindung eines eigenthümlichen Radicales T o l u y l mit 3 Aeq. Sauerstoff betrachten und zwar soll nach *Löwig* dieses Radical den K o h l e n s t o f f k e r n $= C^8$ verbunden mit dem a c t i v e n M o l e c ü l $= C^2H$ und 3 Aeq. des C o m p o n e n t e n C^2H^2 enthalten, wodurch allerdings die Aehnlichkeit der Toluylsäure mit der Benzoësäure sehr gut erklärlich wird (siehe S. 228 und S. 232).

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird die T o l u y l s ä u r e mit einem grossen Ueberschusse von Aetzbaryt destillirt, so erhält man das

Tolin, Toluol, Benzoën, Tolidwasserstoff oder **Dracyl** $= C^{14}H^8$, während zugleich kohlensaurer Baryt gebildet wird. Diese Verbindung bildet sich wie das Benzin (siehe S. 233) auch bei der

trockenen Destillation sehr vieler organischer Substanzen, besonders der Steinkohlen, vieler Harze, des Tolubalsams, des Drachenblutes u. s. w., und kann am besten und in grösster Menge nach *Wilson* durch fractionirte Destillation des Steinkohlentheeröles, wobei sie besonders zwischen 100 und 120° übergeht und dann noch durch wiederholte Destillation gereinigt wird, dargestellt werden.

Das Tolin ist eine leicht bewegliche, farblose, das Licht stark brechende, ähnlich wie Benzin riechende, brennend schmeckende, bei —20° noch nicht erstarrende, bei 110° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0,864 spec. Gew.

Das Tolin giebt zur Bildung einer grossen Reihe neuer Körper, besonders verschiedener Substitutionsproducte, Veranlassung. Löst man Tolin in rauchender Salpetersäure in der Kälte auf und versetzt man die Lösung sogleich mit viel Wasser, so wird eine rothe Flüssigkeit gefällt, welche durch mehrmalige Destillation mit Wasser gereinigt wird. Diese ist das **a Nitrotolid** = $C^{14}H^{7}(NO^{4})$, eine wasserhelle, nach Bittermandelöl riechende, süss schmeckende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,18 spec. Gew. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren und leitet man seine Dämpfe über glühenden Aetzkalk, so erhält man Anilin und Kohlensäure. Versetzt man das Nitrotolid mit einem mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol und leitet zu diesem Gemenge Schwefelwasserstoffgas, oder digerirt man eine alkoholische Lösung von Nitrotolid mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS+HS), so bildet sich eine eigenthümliche organische Basis, das **Toluidin** = $C^{14}H^{9}N$. Dieses krystallisirt in farblosen, breitblättrigen, bei 40° zu einer das Licht prachtvoll brechenden Flüssigkeit schmelzenden, bei 198° siedenden, brennend schmeckenden, aromatisch weinartig riechenden, in Wasser wenig, in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen leicht löslichen Krystallen. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas und erzeugt auf Papier einen bald verschwindenden Fettfleck. Es ist eine schwache Basis und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze. Das Toluidin färbt den Farbstoff der Dahlien grün, das Fichtenholz intensiv gelb. Es ist homolog mit dem Anilin (siehe dieses bei den organischen Basen). Leitet man nach *Wilson* gasförmiges Chlorcyan über Toluidin, so entsteht die Chlorwasserstoffverbindung einer neuen, in krystallinischen Blättern erscheinenden Basis, des **Metoluidins** = $C^{30}H^{17}N^{3}$. Auch durch Chlor und Brom wird das Toluidin verändert. Behandelt man Tolin einige Zeit in der Siedhitze mit Salpetersäure, so bildet sich **b Nitrotolid** = $C^{14}H^{6}, 2NO^{4}$, welches nadelförmige, bei 71° schmelzende Krystalle darstellt. Bei längerem Kochen von aus Drachenblut dargestelltem Tolin mit Salpetersäure soll sich eine krystallinische Substanz, die sogenannte **Nitrotolinsäure**, **Carbonitrotolinsäure** = $C^{14}H^{6}NO^{4}, 2CO^{2}$(?) bilden.

Löst man Tolin in rauchender Schwefelsäure auf, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine glänzende Krystalle von **Sulfotolid** = $C^{14}H^{7},SO^{2}$(?) aus und in der Lösung bleibt die sogenannte **Sulfotolidschwefelsäure** = $C^{14}H^{7},SO^{2}+SO^{3}+aq.$, welche in weissen

krystallinischen, an der Luft feucht werdenden, blätterigen Krystallen erhalten werden kann. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare Salze.

Durch Chlorgas wird das Tolin je nach der Dauer der Einwirkung in folgende verschiedene Substitutionsproducte übergeführt: 1) in **a Chlortolid** $= C^{14}H^{7}Cl$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Tolin bei abgehaltenem Lichte und ist eine dünnflüssige, bei 170° ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit; 2) in **b Chlortolid** $= C^{14}H^{6}Cl^{4} = C^{14}H^{5}Cl^{3} + HCl$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Tolin in starkem Tageslicht in der Kälte und ist eine sehr dünnflüssige farblose Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Salzsäuregas entwickelt; 3) in **c Chlortolid** $= C^{14}H^{5}Cl^{7} = C^{14}H^{3}Cl^{5} + 2HCl$, ist zäher flüssig und entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Tolin in der Wärme; 4) in **d Chlortolid** $= C^{14}H^{6}Cl^{8} = C^{14}H^{3}Cl^{5} + 3HCl$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Tolin in der Wärme und im Sonnenlichte, ist fest und krystallinisch; 5) **e Chlortolid** $= C^{14}H^{2}Cl^{6}$ entsteht, wenn die Verbindungen 3 und 4 in einem Strome von Chlorgas destillirt werden, bildet lebhaft seidenglänzende Nadeln. Analog dem Chlor wirkt auch das Brom auf Tolin.

Wird Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt oder auch Cymol mit rauchender Salpetersäure destillirt, so erhält man die **Nitrotoluylsäure** $= HO,C^{16}H^{6}(NO^{4})O^{3}$, welche in prachtvollen, blassgelben, rhombischen Prismen krystallisirt und mit den Basen krystallinische, meist in heissem Wasser lösliche Salze bildet.

5. Anisylige Säure, Anisylwasserstoff $= C^{16}H^{7}O^{3} = AnO^{3}$.

Aequivalent = 127.

Die anisylige Säure kennt man bis jezt nur verbunden mit Wasser, als anisyligsaures Hydrat $= HO,C^{16}H^{7}O^{3}$. In der Natur ist sie noch nicht aufgefunden worden, sondern sie bildet sich und kann dargestellt werden, wenn man den festen Theil des Anisöles (siehe dieses im Anhange zur Anissäure) oder das Esdragonöl (siehe Anhang zur Anissäure) mit verdünnter Salpetersäure erhitzt und die erhaltene Masse, welche ein Gemenge von anisyliger Säure und Anissäure ist, mit verdünnter kalter Kalilauge schüttelt, wodurch die anisylige Säure ausgeschieden wird. Die reine Säure ist eine ölige, aromatisch riechende, brennend schmeckende, bei 254° siedende, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbare, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit, welche wenig

Verwandtschaft zu den Basen zeigt und ein spec. Gew. = 1,09 besitzt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zu Anissäure (siese diese) oxydirt, durch Chlor und Brom wird sie in Substitutionsproducte umgewandelt, in Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelrother Farbe auf. Bei längerer Berührung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak geht sie in **Anisylimidamid** oder **Anishydramid** = $C^{48}H^{24}N^2O^6 = HN, C^{16}H^7O + H^2N, C^{16}H^7O^2 + C^{16}H^7O^3$ über. Dieses krystallisirt in glänzenden schneeweissen Krystallen und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Spiroylamidimid (siehe S. 250), wie überhaupt die anisylige Säure der spiroyligen Säure homolog ist. Man kann die anisylige Säure als die Verbindung eines eigenthümlichen Radicales Anisyl ($C^{16}H^7, O^2$) mit 1 Aeq. Sauerstoff betrachten und es soll nach *Löwig* dieses Radical den *Kohlenstoffkern* = C^6 verbunden mit dem *activen Molecül* = C^2H, 2 Aeq. des *Componenten* C^2H^2 und dem *Paarling* $C^4H^2O^2$ enthalten, woraus die Homologie der anisyligen Säure mit der spiroyligen Säure (S. 249) und zugleich die Verschiedenheit der anisyligen Säure von der gleich zusammengesetzten Toluylsäure (S. 254) hervorgeht.

6. Anisylsäure, Anissäure, Draconsäure = $C^{16}H^7O^5$ = AnO^5.

Aequivalent = 143.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Constitution, Verbindungen: Die Anissäure ist bis jetzt ebenfalls nur als Anissäurehydrat = $HO, C^{16}H^7O^5$ bekannt, findet sich nicht fertig gebildet in der Natur, sondern entsteht, wenn anisylige Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, oder wenn man festes Anisöl oder anisylige Säure mit mässig concentrirter Salpetersäure bei 25° digerirt, oder wenn man Esdragonöl (siehe Anhang zur Anissäure) mit dem dreifachen Gewichte von Salpetersäure behandelt. Die Anissäure krystallisirt wie die Spiroylsäure, mit welcher sie homolog ist, in grossen, wasserhellen, farblosen, lebhaft glänzenden, bei 175° schmelzenden, sublimirbaren Prismen; sie ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser etwas, in warmem Alkohol und Aether sehr leicht auflöslich. Sie

ist eine ziemlich starke Säure und bildet mit den Basen krystallisirbare farblose Salze. In ihrer Constitution kommt sie mit der anisyligen Säure überein, nur enthält sie 2 Aeq. Sauerstoff mehr.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird die Anissäure mit überschüssigem Aetzbaryt destillirt, so erhält man das

Anisol oder **Dracol** = $C^{14}H^{8}O^{2}$, während zugleich kohlensaurer Baryt gebildet wird. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man das Gaultheriaöl (spiroylsaure Methyloxyd, siehe dieses), welches mit der Anissäure metamer ist, mit überschüssigem Baryt erhitzt. Das Anisol ist eine leicht bewegliche, farblose, angenehm aromatisch riechende, bei 152° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0,991 spec. Gew. Wird das Anisol mit rauchender Schwefelsäure übergossen, so löst es sich damit zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher weisse feine Krystallnadeln von **Sulfanisolsäure**, die noch nicht näher bekannt ist, erhalten werden. Werden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol geleitet, so wird die Flüssigkeit dick und es bildet sich neben Sulfanisolsäure ein in silberglänzenden, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Nadeln krystallisirender Körper, das **Sulfanisolid** = $C^{14}H^{7}(SO^{2})O^{2}$. Lässt man rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen auf durch Eis abgekühltes Anisol einwirken, so bildet sich das **Nitranisol** = $C^{14}H^{7}(NO^{4})O^{2}$, eine amberfarbige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche in ihrer alkoholischen Auflösung, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelinde erwärmt, unter Ausscheidung von Schwefel in das basische **Anisidin** = $C^{14}H^{9}N,O^{2}$ übergeht, welches sich mit Wasser destilliren lässt und krystallinisch ist. Mit den Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Kocht man das Nitranisol einige Minuten mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich das **Dinitranisol** = $C^{14}H^{6}2(NO^{4}),O^{2}$, welches in glänzenden, blassgelben, bei 86° schmelzenden, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirenden, in Wasser und Kali nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Wird die alkoholische Lösung des Dinitranisols mit Schwefelammonium behandelt, so entsteht eine neue Basis, das **Nitranisidin** = $C^{14}H^{8}(NO^{4})N,O^{2}$. Dieses krystallisirt in granatrothen glänzenden Nadeln, die in siedendem Wasser etwas, in Aether leicht löslich sind, in höherer Temperatur erst schmelzen und dann gelbe Dämpfe ausstossen. Mit den Säuren bildet das Nitranisidin krystallisirbare Salze; mit Chlorbenzoyl erwärmt zersetzt es sich zu Salzsäure und **Nitrobenzanisidid** = $C^{28}H^{12}(NO^{4})N,O^{4}$, welches in kleinen verfilzten Nadeln krystallisirt. Behandelt man Anisol mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man das **Trinitranisol** oder **Spiroylnitrid** = $C^{14}H^{5}3(NO^{4}),O^{2}$. Dieses krystallisirt in stark glänzenden, rhombischen, schwach gelblichen, bei 60° schmelzenden Tafeln, welche sich in Kalilauge mit intensiv brauner Farbe auflösen und damit eine krystallinische Verbindung bilden, aus welcher verdünnte kochende Salpetersäure eine mit der Pikrinsalpetersäure (siehe diese) identische, in gelben glänzenden

Nadeln krystallisirende Säure, die **Picranissäure** = $HO,C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$ ausscheidet. Wird die alkoholische Lösung des Trinitranisols mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak erwärmt, so entsteht erst eine blutrothe, später eine braune Flüssigkeit und man erhält das **Dinitranisidin** = $C^{14}H^{7}2(NO^{4})N,O^{2}$ als rothes unkrystallinisches Pulver, welches aus der heissen alkoholischen oder ätherischen Lösung in violetten Nadeln krystallisirt und mit den stärkeren Säuren lösliche krystallisirbare Salze bildet. Behandelt man Anisol mit Chlor oder Brom, so erhält man verschiedene noch nicht genau bekannte Substitutionsproducte.

Das Anisol ist nicht, wie man vermuthen könnte, mit dem Spirol (siehe S. 252) homolog, sondern gehört jedenfalls einer andern Reihe von Körpern an; dagegen soll es dieselbe Zusammensetzung wie ein wichtiges Product der trockenen Destillation, nämlich wie das Kreosot besitzen (siehe dieses).

Wird die Anissäure in gelinder Wärme mit rauchender Salpetersäure digerirt, so entstehen zwei verschiedene Substitutionsproducte: 1) die **a Nitranissäure** = $HO,C^{16}H^{6}(NO^{4}),O^{5}+HO,C^{16}H^{7},O^{5}$, eine in farblosen fast geschmacklosen Nadeln krystallisirende, bei 185° schmelzende Verbindung; 2) die **b Nitranissäure** = $HO,C^{16}H^{6}(NO^{4})O^{5}$, welche in feinen, weissen, geruch- und geschmacklosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, bei 180° schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisirt. Wird sie mit rauchender Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich unter Kohlensäureentwicklung in Dinitranisol (S. 259). Wird sie mit Phosphorpentachlorid (PCl^{5}) destillirt, so bildet sich ein schwer flüchtiger Körper, wahrscheinlich **Nitrooxychloranissäure** = $C^{16}H^{6}(NO^{4}),ClO^{4}$.

In einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich die Anissäure bei gelinder Erwärmung farblos auf; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure, es bildet sich Trinitranisol (S. 259) und zugleich eine neue krystallisirbare Säure, die **Chrysanissäure** = $C^{14}H^{5}N^{3}O^{14}$. Dieselbe bildet sich in noch grösserer Menge, wenn man die b Nitranissäure mit rauchender Salpetersäure einige Zeit zum Sieden erhitzt; sie krystallisirt in kleinen, goldgelben, glänzenden Blättchen, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Trinitranisol, geht bei längerem Kochen mit Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure (siehe Indigo) über und bildet mit den Basen Salze.

Wird trockene Anissäure mit Chlorgas in Berührung gebracht, so verwandelt sie sich in **Chloranissäure** = $HO,C^{16}H^{6}Cl,O^{5}$, welche in feinen, bei 176° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisirt. In analoger Weise verwandelt Brom die Anissäure in **Bromanissäure** = $HO,C^{16}H^{6}BrO^{5}$. Wird die Anissäure mit Phosphorchlorid (PCl^{5}) destillirt, so erhält man eine farblose, stark riechende, bei 262° siedende Flüssigkeit von 1,26 spec. Gew., das **Chloranisyl** = $C^{16}H^{7}\left(\begin{matrix}Cl\\O^{4}\end{matrix}\right)$, welches sich beim Behandeln mit Ammoniakgas unter starker Erhitzung in das in schönen Prismen krystallisirende **Anisamid** = $C^{16}H^{9}NO^{4}$ verwandelt.

Anhang zur Anissäure: Als Anhang zur Anissäure folgen hier sogleich die in der Natur vorkommenden Körper, welche zur Darstellung dieser Säure dienen:

1. *Anisöl*, 2. *Fenchelöl*, 3. *Sternanisöl*, 4. *Esdragonöl*.

1. **Anisöl.** Das Anisöl wird durch Destillation des Anis samens (von *Pimpinella Anisum*) gewonnen; es ist gelblich, von 0,98 spec. Gew., riecht und schmeckt ausgezeichnet nach Anis und scheidet sich bei + 10° in zwei Theile, in eine ölige Flüssigkeit und in den festen Aniscampher, welcher letztere nur genauer untersucht ist und zur Darstellung der Anissäure (S. 258) dient. Der reine Aniscampher krystallisirt in lebhaft glänzenden, weissen, aromatisch riechenden und schmeckenden Blättchen von 1,014 spec. Gew. Bei 0° ist er spröde, bei 20° schmilzt er und bei 220° sublimirt er, wobei er sich jedoch theilweise zersetzt.

Die Zusammensetzung des Aniscamphers ist = $C^{20}H^{12}O^{2}$ und es kann derselbe daher als eine Verbindung von Aethyloxyd mit dem Monoxyde des in der Anissäure enthaltenen Radicales betrachtet werden, als: $(C^{4}H^{5})O + C^{16}H^{7}O$; doch spricht gegen diese Annahme seine Unzersetzbarkeit durch Kalihydrat, welches letztere selbst im geschmolzenen Zustande nicht auf den Aniscampher einwirken soll.

Durch verdünnte Salpetersäure wird der Aniscampher in anisylige Säure, durch sehr concentrirte Salpetersäure dagegen unter sehr lebhafter Einwirkung in das sogenannte **Nitranisid** = $C^{20}H^{10}2(NO^{4}),O^{2}$, eine gelbe harzige Substanz, übergeführt. Das Nitranisid entwickelt beim Kochen mit Kalilauge viel Ammoniak und verwandelt sich in eine neue, noch nicht genauer untersuchte Säure, in die **Melanisinsäure**. Auch Chlorgas wirkt lebhaft auf den Aniscampher ein und bildet daraus verschiedene Substitutionsproducte, von welchen nur das **Chloranisid** = $C^{20}H^{9}Cl^{3},O^{2}$, eine farblose syrupdicke Flüssigkeit, analysirt worden ist. Ebenso wirkt Brom; man kennt das **Bromanisid** = $C^{20}H^{9}Br^{3},O^{2}$, eine krystallinische weisse Verbindung. Der Aniscampher löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und vermeidet man hierbei die Erhitzung, so entsteht neben andern harzartigen Producten das mit dem Aniscampher polymere **Anisoïn** = $C^{40}H^{24}O^{4}$, eine feste, weisse, geruchlose, erst bei 200° schmelzende, in Wasser untersinkende Substanz, welche sich leicht entzünden lässt und unter Verbreitung eines aromatischen Geruches verbrennt.

Behandelt man rohes Anisöl oder Fenchelöl mit einem Gemenge von 1 Thl. doppelt chromsaurem Kali, 2 Thln. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser, sodass die Temperatur nicht über 70° steigt, so bilden sich zwei noch wenig bekannte neue Säuren;

1) die **Umbellinsäure**, welche in Aether nur wenig, in Wasser mehr, in Alkohol leicht löslich ist und in schönen rhombischen, bei 180° schmelzenden, bei 280° sublimirenden Krystallen erscheint; 2) die **Badiansäure**, ist leicht in Aether löslich, krystallisirt in prismatischen strahlenförmig gruppirten Nadeln.

2. Fenchelöl. Das Fenchelöl wird durch Destillation des Fenchelsamens (von *Anethum foeniculum*) mit Wasser dargestellt; es besteht wie das Anisöl aus zwei Haupttheilen, einem flüssigen und einem festen, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der Aniscampher.

3. Sternanisöl. Dieses Oel wird aus dem Sternanis (dem Samen von *Illicium anisatum*) gewonnen und enthält ebenfalls einen flüssigen und einen festen Theil, welch letzterer mit dem Aniscampher übereinkommt.

4. Esdragonöl wird durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dracunculus* mit Wasser gewonnen, ist farblos und flüssig und besitzt dieselbe Zusammensetzung $= C^{20} H^{12}O^{2}$ wie der Aniscampher.

7. Zimmtsäure $= C^{18}H^{7}O^{3} = ZmO^{3}$.

Aequivalent = 139.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Zimmtsäure wird in der Natur schon fertig gebildet in mehreren balsamischen, aus dem Pflanzenreiche abstammenden Harzen angetroffen, besonders in dem Peru- und Tolubalsam. Sie bildet sich ferner leicht aus dem ätherischen Oele des Zimmts, sowie auch durch Oxydation des im flüssigen Storax enthaltenen Styracin (siehe Anhang zur Zimmtsäure). Zu ihrer Darstellung versetzt man eine weingeistige Auflösung von Perubalsam so lange mit einer weingeistigen Kalilösung, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt die Flüssigkeit und vermischt sie mit Wasser, wobei sich auf der Oberfläche Cinnameïn ausscheidet, welches abgenommen wird. Von der übrigen Flüssigkeit, welche zimmtsaures Kali in Auflösung enthält, wird der Alkohol erst abdestillirt und dann aus dem Rückstande durch Salzsäure die reine Zimmtsäure gefällt. Lässt man auf Zimmtöl atmosphärische Luft einwirken, so geht es in mehrere Harze und in Zimmtsäure über, welche auf diese Art leicht gewonnen werden kann.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Zimmtsäure ist bis jetzt noch nicht im wasserfreien Zustande dargestellt worden, man kennt nur das Zimmtsäurehydrat = HO, $C^{18}H^7O^3$. Dieses gleicht in seinen äussern Eigenschaften auffallend der Benzoësäure; es krystallisirt in lebhaft perlmutterglänzenden, farblosen, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser leichter und in Alkohol sehr leicht löslichen, bei 120° schmelzenden, bei 293° ohne Zersetzung sublimirenden Blättchen oder monoklinometrischen Prismen von ausgezeichneter Spaltbarkeit und einem spec. Gew. = 1,195. Der Dampf der Zimmtsäure riecht stechend, reizt zum Husten, lässt sich leicht entzünden und brennt mit hellleuchtender Flamme.

Ansichten über die Constitution: Man kann die Zimmtsäure als das Trioxyd eines eigenthümlichen Radicales, **Cimmyl** = $C^{18}H^7$, betrachten. Dieses Cimmyl ist nach *Löwig* ein gepaartes Radical und besteht aus C^4H^2 und dem Radical Benzoyl $C^{14}H^5$, ist somit $C^4H^2 \frown C^{14}H^5$. Für diese Annahme spricht besonders das Verhalten der Zimmtsäure, leicht in Benzoësäure oder in Zersetzungsproducte der Benzoësäure übergeführt zu werden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Destillirt man 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thln. innig damit gemengtem reinem Baryt, so bleibt kohlensaurer Baryt zurück und das Destillat ist

Cinnamin, Cinnamol, Cinnamēn oder **Styrol** = $C^{16}H^8$. Das Cinnamin entsteht auch, wenn man 1 Thl. flüssigen Storax mit Wasser, in welchem $^1/_2$ Thl. kohlensaures Natron aufgelöst ist, destillirt. Das Cinnamin oder Styrol, welches in dem Storax enthalten ist, destillirt mit dem Wasser über und scheidet sich auf der Oberfläche desselben aus, wird dann abgenommen und nochmals für sich destillirt. Das Cinnamin ist eine sehr leicht bewegliche, wasserklare, farblose, aromatisch angenehm riechende, brennend süsslich schmeckende, bei —20 noch nicht erstarrende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 0,924 spec. Gew. Es hat die Eigenschaft, Schwefel, Phosphor und andere Körper aufzulösen und lässt sich selbst leicht mit Aether, wasserfreiem Weingeist, Holzgeist u. s. w. mischen. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Wird das Styrol in einer verschlossenen Glasröhre $^1/_2$ Stunde lang auf 200° erhitzt, so geht es ohne Bildung anderer Producte in **Metastyrol, Draconyl** = $C^{14}H^7$ über, und zwar verwandeln sich 7 Aeq. Cinnamin = $7 \times C^{16}H^8 = C^{112}H^{56}$ in 8 Aeq. Metastyrol = $8 \times C^{14}H^7 = C^{112}H^{56}$. Das Metastyrol entsteht auch durch Destillation des bei der trockenen Destillation des Drachenblutes erhaltenen Oeles, daher sein Name Draconyl. Es ist fest, unkrystallinisch, glasartig, durchsichtig, bricht das Licht sehr stark, lässt sich mit dem

Messer schneiden, erweicht beim Erwärmen erst, sodass es sich in die feinsten Faden ausziehen lässt, in höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich, indem es hierbei wieder in Cinnamin übergeht. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich, in siedendem Aether löst es sich nur wenig, quillt aber zu einer schwammartigen Masse auf, welche beim Abgiessen des Aethers und beim Trocknen nicht zusammensinkt und sich dann leicht zu Pulver zerreiben lässt. Von rauchender Salpetersäure wird es aufgelöst und in **Nitrometastyrol** = $C^{14}H^{6},NO^{4}$, ein weisses, amorphes, beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung abbrennendes Pulver, übergeführt.

Wird das Styrol oder Cinnamin mit rauchender Salpetersäure behandelt, so geht es in **Nitrocinnamin, Nitrostyrol** = $C^{16}H^{7},NO^{4}$ über, während sich zugleich Benzoësäure und Nitrobenzoësäure bilden. Das Nitrostyrol krystallisirt in prachtvollen rhombischen, stark nach Zimmt riechenden, die Augen zu Thränen reizenden, auf die Haut gebracht brennenden Schmerz erregenden und Blasen ziehenden, rhombischen Prismen; in höherer Temperatur schmilzt es und lässt sich mit Wasser destilliren. Leitet man im Dunkeln zu abgekühltem Styrol Chlorgas, so bildet sich eine dickflüssige Masse, das **Chlorstyrol** = $C^{16}H^{8}Cl^{2}$, welches sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas zersetzt. Lässt man Brom auf Styrol einwirken, so erhält man das **Bromstyrol** = $C^{16}H^{8}Br^{2}$, eine krystallinische, bei 62° schmelzende, bei 230° siedende, stechend citronöl ähnlich riechende Substanz.

Wird Zimmtsäure mit Aetzkalk destillirt, so erhält man wenig Cinnamin, sondern grösstentheils Benzin.

Trägt man in kalt gehaltene reine Salpetersäure allmälig fein gepulverte Zimmtsäure ein, so erhält man die **Nitrozimmtsäure** = $HO+C^{18}H^{6}(NO^{4}),O^{3}$, welche in kleinen, weissen, in Alkohol sehr schwer löslichen, bei 270° schmelzenden Krystallen erscheint und mit den Basen Salze bildet, welche beim Erhitzen verpuffen. Löst man Nitrozimmtsäure in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf und zersetzt die Lösung durch Salzsäure, so krystallisirt beim Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit nach *Chiozza* **Carbstyryl** = $C^{18}H^{7}NO^{2}$, eine in farblosen, seidenartig glänzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisirende indifferente Verbindung.

Löst man 1 Thl. Zimmtsäure in 8—12 Thln. rauchender Schwefelsäure auf, so bildet sich die **Sulfozimmtschwefelsäure** = $2\ HO+C^{18}H^{6}(SO^{2}),O^{3}+SO^{3}$, eine zweibasische, gepaarte, in langen farblosen Prismen krystallisirende, an der Luft feucht werdende Säure, welche beim Erhitzen schmilzt und sich unter Entwicklung aromatischer Dämpfe zersetzt.

Lässt man Chlorgas auf Zimmtsäure einwirken, so entsteht zuerst Benzoësäure und später Chlorbenzoësäure (S. 235). Aehnlich wirkt auch der Chlorkalk auf die Zimmtsäure, welche dadurch in Chlorbenzoësäure und zugleich noch in ein angenehm aromatisch riechendes, schweres, chlorhaltiges Oel übergeführt wird, was jedoch noch nicht genauer untersucht ist. (Siehe unten Zersetzungen des Styracins.)

Durch Destillation der Zimmtsäure mit saurem chromsau-

rem Kali und verdünnter Schwefelsäure erhält man Benzoësäure und Bittermandelöl (?).

Destillirt man Zimmtsäure mit Phosphorchlorid (PCl^5), so erhält man das **Chlorcinnamyl**, **Cimmylbioxychloiid** $= C^{18}H^7ClO^2 = C^{18}H^7\binom{O^2}{Cl}$, eine farblose, bei 262° siedende Flüssigkeit von 1,207 spec. Gew., welche mit Ammoniak und Salmiak eine weisse krystallinische Substanz, das **Cimmamid** $= C^{18}H^7NO^2$(?) bildet. Destillirt man das Chlorcinnamyl mehrere Male über Cyanquecksilber, so erhält man eine neue flüssige Verbindung, das **Cyancinnamyl** $= C^{18}H^7CyO^2$.

Verbindungen: Die Zimmtsäure ist nur schwach sauer. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche krystallisirbare Salze.

Anhang zur Zimmtsäure: In naher Beziehung zur Zimmtsäure stehen hauptsächlich folgende Verbindungen:

1. *Zimmtöl.* 2. *Cinnameïn.* 3. *Metacinnameïn oder Styracin.* 4. *Tolen.*

1. **Zimmtöl** und **Cassiaöl** $= C^{20}H^{11}O^2$. Die verschiedenen Zimmtsorten liefern bei der Destillation mit Wasser ätherische Oele von verschiedenem Geruch und verschiedener Farbe, doch von derselben chemischen Zusammensetzung und ebenso geben die Rinde und die Blüthen der Zimmtcassia das mit dem Zimmtöl gleich zusammengesetzte Cassiaöl.

Das reine Zimmtöl besitzt eine hellgelbe Farbe, einen angenehmen gewürzhaften Zimmtgeruch, einen brennend erwärmenden Geschmack; es ist schwerer als Wasser, erstarrt bei 0° und kann zusammengesetzt betrachtet werden aus Methyl (C^2H^3) und einer dem Bittermandelöl homologen Verbindung, dem Cinnamyloxyd ($C^{18}H^8O^2$); denn $C^2H^3 + C^{18}H^8O^2 = C^{20}H^{11}O^2$.

Setzt man das Zimmtöl dem Einflusse der atmosphärischen Luft aus, so absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Zimmtsäure und in zwei eigenthümliche, jedoch wenig untersuchte Harze.

Bewahrt man Zimmtöl in unvollkommen verschlossenen Gefässen auf, sodass nur wenig atmosphärische Luft hinzutreten kann, so entsteht neben mehreren Harzen das sogenannte **Cinnamyloxyd**, **Cimmol**, **Cinnamylwasserstoff**, **Cynnamylöl** $= C^{18}H^8O^2$ und kann dann rein erhalten werden, wenn man solches altes Zimmtöl destillirt, wobei das Cinnamyloxyd übergeht, während die Harze zurückbleiben. Dasselbe ist eine farblose, angenehm nach Zimmt riechende Flüssigkeit, welche an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und sich vollständig in Zimmtsäure umwandelt; beim Er-

wärmen mit concentrirter Kalilauge wird es zersetzt und liefert Bittermandelöl; durch Salpetersäure wird es erst in Zimmtsäure, dann in Benzoësäure und zuletzt in Nitrobenzoësäure übergeführt. Bei anhaltendem Behandeln mit Chlorgas wird es allmälig fest und verwandelt sich in die sogenannte **Chlorocinnose** = $C^{18}H^{4}Cl^{4}O^{2}$, eine in weissen Nadeln sublimirbare Verbindung, welche aus Chlorbenzoyl und Chlorkohlenstoff = $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}+C^{4}Cl^{2}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Lässt man Ammoniakgas auf Cinnamyloxyd einwirken, so bildet sich das **Hydrocinnamyd, Stickstoffcinnamyl** = $C^{54}H^{24}N^{2}$, welches in farblosen, in der Hitze schmelzbaren, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, geraden rhombischen Prismen krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser. Das Cinnamyloxyd kann sich mit verschiedenen Körpern vereinigen; so bildet es z. B. mit Salpetersäure eine weisse, krystallinische, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Verbindung, das **salpetersaure Cinnamyloxyd** = $C^{18}H^{8}O^{2}+NO^{5}$. Auch mit Jod und Jodkalium kann es sich verbinden.

Aus sehr altem Zimmtöl scheiden sich zuweilen farblose, schmelzbare, neutrale, brennend schmeckende, aromatisch zimmtartig riechende Krystalle einer noch nicht näher bekannten Substanz aus.

Leitet man die Dämpfe von Zimmtöl durch eine glühende Röhre, so bilden sich Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgase und zugleich ein flüssiger bei 153° siedender Kohlenwasserstoff.

Durch Salzsäure und Salpetersäure wird das Zimmtöl zerstört und in andere Verbindungen übergeführt.

2. **Cinnameïn** = $C^{36}H^{18}O^{4}$. Diese Verbindung findet sich neben Zimmtsäure und einigen Harzen in dem peruvianischen Balsam, der von *Myroxylon peruiferum* abstammt. Sie erscheint nach *Fremy* als eine schwach röthlich-braun gefärbte, bei 305° unter theilweiser Zersetzung siedende, auf Papier Fettflecken hervorbringende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Wasser untersinkende, geruchlose, ölige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge zu Zimmtsäure und zu **Peruvin** = $C^{18}H^{12}O^{2}$, einer angenehm riechenden, flüchtigen, ölartigen Flüssigkeit zerfällt.

Lässt man auf Cinnameïn eine weingeistige Kalilösung einwirken, so bildet sich neben Peruvin und zimmtsaurem Aethyloxyd zugleich die **Myroxylsäure, Kohlenbenzoësäure** = $HO, C^{15}H^{6}O^{3}$, eine feste, der Benzoësäure ähnliche, bei 109° schmelzende, bei 250° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, mit den Basen krystallisirbare Salze bildende Säure.

3. **Metacinnameïn, Styracin** = $C^{36}H^{16}O^{4}$. Das Metacinnameïn findet sich zuweilen im Perubalsam neben Cinnameïn und scheidet sich in Krystallen aus. Es ist identisch mit dem in dem flüssigen Storax, welcher von *Liquidam bar styraciflua* und von *Altingia excelsa* abstammt, enthaltenen Styracin, welches aus dem Storax auf die Weise dargestellt

wird, dass man den Storax zur Entfernung des Styrols (S. 263) zuerst mit kohlensaurem Natron destillirt, den Rückstand mit Wasser, welcher das zimmtsaure Natron auflöst, auszieht und dann einige Zeit mit Alkohol macerirt, wobei ein Styracin ungelöst bleibt, welches durch Auflösen in einem Gemenge von Alkohol und Aether und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Dasselbe krystallisirt in langen, geruch- und geschmacklosen, indifferenten, büschelförmig gruppirten Nadeln oder Prismen, es schmilzt bei 44°, ist in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich.

Wird es mit concentrirter Kalilauge destillirt, so entsteht zimmtsaures Kali, und nach *Simon* destillirt eine farblose bei 254° siedende Flüssigkeit, das **Styracon** $= C^{18}H^{12}O^{2}$, welches mit dem Peruvin identisch sein soll. Nach *Toel* bildet sich jedoch hierbei kein Styracon, sondern ein in langen, seidenglänzenden, bei 33° schmelzenden, unverändert flüchtigen, angenehm nach Hyacinthen riechenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Nadeln krystallisirender Körper, das **Styron** $= C^{18}H^{10}O^{2}$.

Leitet man getrocknetes Chlorgas über Styracin, so erhält man eine amorphe, gelbe, klebrige, zähe Substanz, das **Chlorstyracin** $= C^{36}H^{12}Cl^{4}O^{4}$, welches beim Behandeln mit Kali einen krystallinischen Brei von chlorzimmtsaurem Kali bildet, woraus Salzsäure die reine **Chlorzimmtsäure** $= HO + C^{18}H^{6}Cl, O^{3}$ ausscheidet. Diese krystallisirt in langen, geruchlosen, glänzenden, bei 132° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen. Mit den Basen giebt sie krystallisirbare Salze.

4. **Tolen** $= C^{24}H^{18}$ geht bei der Destillation des Tolubalsams, welcher aus der Rinde von *Toluifera Balsamum* gewonnen wird, mit wenig Wasser nebst Cinnameïn, welches ebenfalls in dem Tolubalsam vorkommt, über und ist eine bei 170° siedende, sonst nicht genauer bekannte Flüssigkeit.

8. Coumarylige Säure, Cumarin, Tonkacampher $= C^{18}H^{7}O^{3} = CouO^{3}$.

Aequivalent = 139.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die coumarylige Säure findet sich in verschiedenen Pflanzen, besonders aber in reichlicher Menge in den wohlriechenden Tonkabohnen, welche zuweilen hohl und dann ganz mit Krystallen dieses Körpers erfüllt sind und zur Darstellung derselben Säure am besten im zerkleinerten Zustande mit Alkohol ausgezogen werden, wobei aus dem Alkohol zuerst unreines, durch mehr-

maliges Umkrystallisiren zu reinigendes Cumarin herauskrystallisirt. Ausser in den Tonkabohnen ist das Cumarin auch in *Asperula odorata* (Waldmeister), in mehreren *Melilotus*-Arten und in den Blättern von *Angraecum fragrans* aufgefunden worden.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Ansichten über die Constitution: Die coumarylige Säure krystallisirt in lebhaft diamantglänzenden, zarten, weissen, zwischen den Zähnen knirschenden, bei 50° schmelzenden, bei 270° ohne Zersetzung sublimirenden Nadeln. Die aus *Melilotus* und aus den Blättern von *Agraecum fragrans* (Fahamblätter) dargestellte Säure schmilzt nach *Gobley* erst bei 120° (könnte Zimmtsäure sein). Die coumarylige Säure riecht sehr angenehm und höchst aromatisch, ihr Dampf ist dagegen beissend, ihr Geschmack ist brennend. Man kann sie als das Oxyd eines mit dem Radical der Zimmtsäure isomeren Radicales, des Coumaryl = $C^{18}H^7$, betrachten. Das Coumaryl ist nach *Löwig* ein gepaartes Radical und besteht aus C^4H^2 und aus dem Radical Spiroyl $C^{14}H^5O^2$, ist daher = $C^4H^2 \frown C^{14}H^5O$ (siehe S. 230). Die coumarylige Säure ist übrigens bis jetzt nicht im wasserfreien Zustande, sondern nur als Hydrat = $HO,C^{18}H^7O^3$ bekannt. Sie ist eine sehr schwache Säure und bildet keine bestimmten Verbindungen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Löst man die coumarylige Säure in kalter rauchender Salpetersäure auf, so bildet sich die **nitrocoumarylige Säure** = $HO+C^{18}H^6(NO^4)O^3$, eine in schneeweissen, glänzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei längerem Kochen mit Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure übergeht. Auch durch Chlor und Brom wird die coumarylige Säure in weisse Substitutionsproducte übergeführt.

Die coumarylige Säure löst sich leicht mit gelber Farbe in Kalilauge zu einer geruchlosen Flüssigkeit auf, doch scheidet sie sich beim Verdunsten der Lösung wieder unverändert aus. Wird jedoch die coumarylige Säure längere Zeit mit concentrirter Kalilauge gekocht, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht das Kalisalz einer neuen Säure, welche aus der Flüssigkeit durch Salzsäure gefällt wird. Diese neue Säure ist die **Coumarylsäure** = $HO,C^{18}H^7O^5$, welche zur coumaryligen Säure in dem nämlichen Verhältnisse steht, wie die Spiroylsäure zur spiroyligen Säure, sich also nur durch ein Mehr von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet. Die Coumarylsäure krystallisirt in durchscheinenden, lebhaft glänzenden, sauer reagirenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen und nach Benzoësäure riechende Dämpfe ausstossen.

Werden die coumarylige Säure oder die Coumarylsäure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so gehen sie unter Entwicklung von brennbaren Gasen in Spiroylsäure über.

9. Cuminsäure, Cuminylsäure = $C^{20}H^{11}O^3$ = CuO^3.

Aequivalent = 155.

Bildung und Darstellung: Die Cuminsäure findet sich in der Natur nicht fertig gebildet, kann aber leicht aus dem Römisch-Kümmelöl dargestellt werden, indem man dieses (siehe Anhang zur Cuminsäure) tropfenweise auf geschmolzenes Kalihydrat fallen lässt. Es destillirt hierbei ein in dem Kümmelöl enthaltener Kohlenwasserstoff, das Cymol (siehe Anhang zur Cuminsäure) über, während in der Retorte cuminsaures Kali zurückbleibt, aus dessen wässeriger Lösung die reine Cuminsäure durch Salzsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Ansichten über die Constitution: Die wasserfreie Cuminsäure ist nach *Gerhardt* eine schwere ölartige Flüssigkeit. Das Cuminsäurehydrat = $HO,C^{20}H^{11}O^3$ erscheint in prismatischen, deutlich ausgebildeten, farblosen, sauer schmeckenden, schwach und eigenthümlich riechenden, bei 92° schmelzenden, bei 250° siedenden und ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Tafeln. Ihr Dampf riecht erstickend und lässt sich leicht entzünden. Die Cuminsäure kann als das Trioxyd eines eigenthümlichen Radicales, des Cuminyl = $C^{20}H^{11}$, betrachtet werden und nach *Löwig* besteht dieses Radical aus dem *Kohlenstoffkern* = C^8, aus dem *activen Molecül* = C^2H und aus 5 Aeq. des *Componenten* C^2H^2; es ist also = $5C^2H^2,C^8,C^2H$. Die Cuminsäure ist der Benzoësäure homolog.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Cuminsäurehydrat mit dem vierfachen Gewichte von Aetzbaryt oder Aetzkalk destillirt, so erhält man das

Cumin, Cumol, Cumidwasserstoff, Cumen = $C^{18}H^{12}$, während kohlensaurer Baryt oder kohlensaure Kalkerde zurückbleiben. Das Cumin findet sich auch im Steinkohlentheer, sowie im rohen Holzgeist in geringer Menge. Es erscheint als eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, bei 148° ohne Zersetzung destillirende, angenehm riechende, in Wasser unlösliche, mit Alko-

hol, Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von 0,89 spec. Gew.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in **Nitrocumid** = $C^{18}H^{11}(NO^4)$, eine schwere ölige Flüssigkeit, dann in **Binitrocumid** = $C^{18}H^{10}, 2(NO^4)$, eine gelblich krystallinische Substanz, und endlich in Nitrobenzoësäure übergeführt. Erhitzt man das Cumin mehrere Tage lang mit so verdünnter Salpetersäure, dass sich bei der Einwirkung keine rothen Dämpfe entwickeln, so erhält man Benzoësäure.

Behandelt man Cumin mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich die **Sulfocumidschwefelsäure** = $C^{18}H^{11}, SO^2+SO^3$, eine in schönen perlmutterglänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, mit den Basen zu krystallisirbaren, löslichen Salzen verbindbaren Blättchen krystallisirende Substanz.

Behandelt man nach *Nicholson* Nitrocumid ($C^{18}H^{11}, NO^4$) mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak und zugleich mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, so bildet sich eine organische Basis, das **Cumidin** = $C^{18}H^{13}N$. Dieses ist eine farblose, an der Luft erst gelb, dann dunkelroth werdende, das Licht stark brechende, in einer Kältemischung zu viereckigen Tafeln erstarrende, bei 225° ohne Zersetzung destillirende, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht lösliche, ölige Flüssigkeit von 0,9526 spec. Gew. Auf Papier bringt es einen vorübergehenden Fettfleck hervor, auf Fichtenholz reagirt es wie das Toluidin, mit den Säuren giebt es meistens farblose, leicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, sauer reagirende Salze. Wird seine alkoholische Lösung nach *Hofmann* mit Cyangas gesättigt, so setzt sie lange, in Alkohol leicht lösliche Nadeln von **Cyancumidin** = $C^{18}H^{13}N+Cy$ ab.

Behandelt man nach *Cahours* das **Binitrocumid** (Binitrocumol $C^{18}H^{10}2[NO^4]$) in seiner weingeistigen Lösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so bildet sich das **Nitrocumidin** = $C^{18}H^{12}(NO^4)N$, welches in gelblichen, unter 100° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, mit Säuren zu krystallinischen Salzen verbindbaren Nadeln krystallisirt.

Löst man Cuminsäure in gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure auf, so erhält man die **Nitrocuminsäure** = $HO+C^{20}H^{10}(NO^4)O^3$, eine in gelblich weissen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, mit den Basen krystallinische Salze bildenden Schuppen erscheinende Säure.

Setzt man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Portionen zu einer schwach erwärmten Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man glänzende Krystallblättchen von **Binitrocuminsäure** = $HO, C^{20}H^9\ 2(NO^4)O^3$.

Erhitzt man die Cuminsäure mit Phosphorchlorid (PCl^5) auf 50—60°, so erhält man neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid nach *Cahours* zugleich das **Chlorcuminyl**, **Bierchlorcuminyl** = $C^{20}H^{11}, ClO^2$, eine leicht bewegliche, farblose, bei 260° siedende Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorgas auf reines Cuminol (siehe dieses).

Verbindungen: Die Cuminsäure verhält sich zu den Basen ähnlich der Benzoësäure. Ihre Salze sind meistens krystallinisch.

Cuminsaures Ammoniak erscheint in voluminösen Krystallhäufchen.

Wird es in einer zugeschmolzenen Glasröhre in einem Oelbade bis nahe zum Siedepunkte des Oeles erhitzt, so verwandelt es sich zu **Cuminamid** = $C^{20}H^{13}NO^{2}$, welches in glänzenden, tafelförmigen, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslichen, weissen Krystallen erscheint und sich auch bei der trockenen Destillation des cuminsauren Ammoniaks bildet, wobei jedoch stets noch ein anderer Körper erscheint, das **Cuminonitryl** = $C^{20}H^{11}N$, eine farblose, ölige, bei 239° siedende, das Licht stark brechende, stark und angenehm riechende, brennend schmeckende, leicht entzündliche und mit russender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,765 spec. Gew.

Anhang zur Cuminsäure: In nächster Beziehung zu der Cuminsäure steht das

Römisch-Kümmelöl, Kreuzkümmelöl.

Die Samen von *Cuminum Cyminum*, einer der Familie der *Umbelliferen* angehörenden Pflanze, geben bei der Destillation mit Wasser das sogenannte Römisch-Kümmelöl, welches nicht zu verwechseln ist mit dem ätherischen Oele, welches bei der Destillation der Samen von *Carum Carvi* mit Wasser erhalten und gemeines Kümmelöl (siehe dieses) genannt wird. Das römische Kümmelöl enthält nun folgende zwei Hauptbestandtheile:

1. **Cuminol, Cuminöl, Cuminylwasserstoff, Cuminyloxydhydrat** = $C^{20}H^{12}O^{2}$ = $HO,C^{20}H^{11}O$. Dieser Körper bildet den sauerstoffhaltigen Theil des römischen Kümmelöles und kann als das Oxydhydrat des, der Cuminsäure zu Grunde liegenden Radicales Cuminyl = $C^{20}H^{11}$ (siehe S. 269) betrachtet werden. Man erhält das Cuminol, wenn man das Römisch-Kümmelöl in einem Destillationsapparate einige Zeit in einer Temperatur von 200° erhält, wobei der reine Kohlenwasserstoff, das sogenannte Cymol (siehe unten), überdestillirt, während das schwerer flüchtige Cuminol zurückbleibt und dann rasch in einem Kohlensäuregasstrome destillirt wird.

Das Cuminol ist eine farblose, ölige, durchdringend nach Römisch-Kümmelöl riechende, brennend scharf schmeckende,

bei 220° siedende Flüssigkeit. Wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, oder mit geschmolzenem Kalihydrat oder mit kalter rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, überhaupt mit oxydirenden Substanzen behandelt, so geht es unter Aufnahme von Sauerstoff in die Cuminsäure (S. 269) über. Durch heisse rauchende Salpetersäure wird es in Nitrocuminsäure (S. 270) verwandelt. Trockenes Chlorgas verwandelt es unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in Chlorcuminyl (siehe S. 270). Durch Destillation des Cuminol mit Phosphorchlorid (PCl^5) erhält man das **Chlorcuminol** = $C^{20}H^{12}Cl^2$, eine farblose, leicht bewegliche, bei 255—260° destillirende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ($KS+HS$) in einen klebrigen unangenehm riechenden Körper übergeht.

2. **Cymol, Cymin, Cymen, Cymidwasserstoff** = $C^{20}H^{14}$. Das Cymol ist der sauerstofffreie Bestandtheil des Römisch-Kümmelöles; er geht bei der fractionirten Destillation des letztern zuerst über und wird durch mehrmalige Destillation mit Kalihydrat von dem beigemengten Cuminol vollständig gereinigt. Das Cymol soll auch bei der Destillation des gewöhnlichen Camphers mit Phosphorsäure (siehe Campher), sowie beim Durchleiten von, mit feuchtem Kohlensäuregas vermischten Terpentinöldämpfen durch eine bis beinahe zur Rothglühhitze erhitzte Röhre entstehen.

Das Cymol ist eine farblose, das Licht stark brechende, angenehm citronartig riechende, erwärmend schmeckende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht lösliche, bei 171° siedende Flüssigkeit von 0,857 spec. Gew. Durch Chromsäure wird das Cymol nicht verändert, dagegen wird es bei der Destillation mit Salpetersäure nach *Noel* in die Toluylsäure (S. 255) übergeführt. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Cymol mit dunkelrother Farbe zu der sogenannten **Sulfocymidschwefelsäure** = $C^{20}H^{13},SO^2+SO^3$, welche in kleinen zerfliesslichen Krystallen erhalten werden kann.

10. **Nelkensäure, Eugeninsäure, Pimentsäure** $= C^{24}H^{15}O^{5}$.

Aequivalent = 199.

Die Nelkensäure wird erhalten, wenn man das Nelkenöl, in welchem sie vorkommt (siehe Anhang zur Nelkensäure), mit concentrirter Kalilauge vermischt und so lange destillirt, als noch Oeltropfen übergehen. Der in der Retorte bleibende Rückstand besteht aus nelkensaurem Kali; er wird mit einer Mineralsäure (Schwefelsäure) vermischt und für sich destillirt, wobei die ausgeschiedene Nelkensäure übergeht. Diese ist eine farblose, ölige, brennend scharf schmeckende, stark nach Nelken riechende, in Wasser wenig, in Aether, Alkohol und concentrirter Essigsäure leicht lösliche, stark sauer reagirende, bei 243° siedende Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewicht. Sie kann auch aus dem ätherischen Oele der Pimentsamen gewonnen werden und wird dann Pimentsäure genannt.

Die Nelkensäure absorbirt Sauerstoff aus der Luft und färbt sich dunkel; durch Salpetersäure wird sie roth gefärbt und theilweise in Oxalsäure verwandelt. Mit den Basen bildet sie krystallisirende, nach Nelkensäure riechende und schmeckende Salze, welche durch Salpetersäure roth, durch Eisenoxydsalze rothviolett gefärbt werden.

Anhang zur Nelkensäure:

Die Nelkensäure, welche erst sehr wenig bekannt ist, findet sich in dem ebenfalls nur unvollkommen untersuchten

Nelkenöl.

Das Nelkenöl wird durch Destillation der bekannten Gewürznelken, welche die Blüthenknospen von *Eugenia caryophyllata* sind, durch Destillation mit Wasser gewonnen. Dasselbe ist wasserhell, erst beinahe farblos, wird aber an der Luft schnell gelblich und zuletzt dunkelbraun und färbt sich bei der Digestion mit Eisenfeile dunkelroth-violett. Sein spec. Gew. ist 1,03—1,049. Es besteht gleich dem Römisch-Kümmelöl hauptsächlich aus zwei verschiedenen Bestandtheilen, von denen der eine Nelkensäure, der andere das eigentliche **Nelkenöl** $= C^{10}H^{8}$ ist. Dieses gewinnt man rein, wenn man das Nelkenöl mehrmals mit Kalihydrat destillirt und das Destillat, welches das Nelkenöl ist, auffängt. Das-

selbe ist eine wasserhelle, farblose, bei 143° siedende, angenehm riechende, leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,918 spec. Gew. Es absorbirt Chlorwasserstoffgas, bildet jedoch keine feste Verbindung damit.

Ausser dem Nelkenöl findet man in den Gewürznelken noch folgende Bestandtheile:

1. **Caryophyllin, Nelkenkampher** $= C^{10}H^{8}O$, scheidet sich aus dem alkoholischen Auszug der Gewürznelken in Krystallen aus, krystallisirt in concentrisch vereinigten, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche vollkommen indifferent sind, bei 280—290° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Nur bei sehr raschem Erhitzen schmilzt das Caryophyllin zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf.

2. **Eugenin** $= C^{20}H^{12}O^{4}$. Das Eugenin setzt sich aus dem Wasser, welches nebst Nelkenöl bei der Destillation der Gewürznelken mit Wasser übergegangen ist, nach längerer Zeit krystallinisch ab. Dasselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, färbt sich an der Luft gelb, beim Behandeln mit Salpetersäure blutroth und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Seiner Zusammensetzung nach steht es in naher Beziehung zu der Nelkensäure, soll nach *Ettling* sogar mit dieser isomer (oder polymer) sein.

3. **Carmufelsäure** $= C^{24}H^{20}O^{32}$, ist in der neuesten Zeit von *Muspratt* entdeckt worden und wird erhalten, wenn man 20 Pfund Nelken mit Wasser auszieht, den erhaltenen Auszug etwa auf ein Fünftel eindampft und dann in der Kälte Salpetersäure hinzusetzt, wobei die Masse aufschwillt. Das erhaltene Gemenge lässt man einige Tage stehen, filtrirt es und dampft die abfiltrirte Flüssigkeit ein, wobei sich die Säure in gelben glimmerartigen Schuppen, welche durch Umkrystallisiren weiss erhalten werden, ausscheidet. Die Carmufelsäure löst sich in siedendem Wasser, heissem Ammoniak und Kali auf, dagegen ist sie in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie verkohlt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert ein öliges, nach verbranntem Zucker riechendes Destillat. Mit den Erden und Metalloxyden giebt sie unlösliche Salze.

11. Guajacsäure $= C^{12}H^{8}O^{6}$.

Diese noch wenig untersuchte Säure wird durch Ausziehen des Guajac-Harzes mit Alkohol gewonnen und krystallisirt in farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallwarzen. Bei der Destillation mit reinem Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und **Guajacen** $= C^{10}H^{8}O^{2}$.

Anhang zur Guajacsäure:

Der Körper, aus welchem die Guajacsäure gewonnen wird, ist das

Guajac-Harz.

Dieses Harz stammt von dem, besonders auf den westindischen Inseln einheimischen Guajacbaume (*Guajacum officinale*). Es kommt in unregelmässigen, grossen, durchscheinenden, bräunlich-grünen Massen in den Handel, besitzt einen glänzenden Bruch, einen süsslich-bittern Geschmack, einen schwach aromatischen Geruch, den es besonders beim Erwärmen entwickelt, und ein spec. Gew. = 1,205—1,228. Im gepulverten Zustande der Luft ausgesetzt wird es grün, durch Chlorwasser wird es sogleich grün, dann blau und zuletzt braun. In Kali ist es leicht löslich. Es ist dadurch ausgezeichnet, dass es in seiner weingeistigen Lösung durch verschiedene Stoffe, z. B. durch Mehl, Pflanzenleim u. s. w., auch durch mehrere Metallsalze blau gefärbt wird. Es soll aus Guajacsäure und verschiedenen Harzen bestehen.

Wird das käufliche Guajac-Harz einer trockenen Destillation unterworfen, so schmilzt es bei 300° vollständig, zersetzt sich dann und liefert neben vielen andern Producten besonders das **Guajacol, Pyroguajacsäure** $= C^{14}H^{8}O^{4}$ (?). Dieses erscheint als eine vollkommen wasserhelle, farblose, eigenthümlich riechende, pfefferartig schmeckende, bei 210° siedende, in einem Strome von Kohlensäure ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, aus der Luft mit Begierde Sauerstoff absorbirende und sich dabei roth färbende Flüssigkeit von 1,119 spec. Gew. Das Guajacol wird von Salpetersäure sehr heftig oxydirt. Mit den meisten Basen bildet es krystallisirbare Verbindungen.

4. Reihe der Gerbsäuren oder Gerbstoffe.

Die dieser Reihe angehörenden Säuren finden sich sämmtlich in der Natur schon fertig gebildet und zwar ausschliesslich nur im Pflanzenreiche, wo sie jedoch, besonders in den

höher organisirten Pflanzen, so allgemein auftreten, dass wir beinahe mit Bestimmtheit behaupten können: „Es giebt nicht eine einzige phanerogamische Pflanze, welche nicht irgend eine Gerbsäure in grösserer oder geringerer Menge enthält.“

Die Gerbsäuren bilden zusammen eine sehr interessante, durch viele Eigenthümlichkeiten scharf charakterisirte Gruppe von Körpern; doch wurden sie bis vor wenigen Jahren von den Chemikern ausserordentlich vernachlässigt, da ihre Untersuchung mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft ist. Erst in der neuesten Zeit haben mehrere Chemiker zugleich ihre Aufmerksamkeit diesen merkwürdigen Säuren zugewandt und die Zahl derselben um viele Glieder vermehrt. Bis jetzt kennt man folgende in die Reihe der Gerbsäuren gehörende Substanzen:

1. Galläpfelgerbsäure	= $C^{18}H^{8}O^{12}$, oder	. . .	= $C^{14}H^{6}O^{10}$
2. Catechugerbsäure	= $C^{18}H^{8}O^{8}$, oder	. . .	= $C^{14}H^{6}O^{5}$
3. Chinagerbsäure			= $C^{14}H^{8}O^{9}$
4. Chinovagerbsäure			= $C^{14}H^{9}O^{8}$ ($HO,C^{14}H^{8}O^{7}$)
5. Kaffeegerbsäure	= $C^{18}H^{8}O^{9}$, (nach *Rochleder*)		= $C^{14}H^{8}O^{7}$
6. Boheasäure . .	= $C^{18}H^{10}O^{13}$, (nach *Rochleder*)		= $C^{14}H^{10}O^{12}$
7. Moringerbsäure	= $C^{18}H^{8}O^{10}$, oder	. . .	= $C^{14}H^{6}O^{8}$
8. Rubichlorsäure oder Rubitannsäure			= $C^{14}H^{8}O^{9}$
9. Ipecacuanhasäure			= $C^{14}H^{9}O^{7}$ ($HO,C^{14}H^{8}O^{6}$)
10. Aspertannsäure			= $C^{14}H^{9}O^{9}$ ($HO,C^{14}H^{8}O^{8}$)
11. Galitannsäure			= $C^{14}H^{9}O^{11}$ ($HO,C^{14}H^{8}O^{10}$)
12. Eritannsäure			= $C^{14}H^{8}O^{7}$ ($2HO,C^{14}H^{6}O^{5}$)
13. Leditannsäure			= $C^{14}H^{9}O^{9}$ ($3HO,C^{14}H^{6}O^{6}$)
14. Callutannsäure			= $C^{14}H^{7}O^{9}$ ($HO,C^{14}H^{6}O^{8}$)
15. Rhodotannsäure			= $C^{14}H^{6}O^{7}$ (?)
16. Quercitrongerbsäure (?)			
17. Tannaspidsäure			= $C^{26}H^{14}O^{11}$
18. Pteritannsäure			= $C^{24}H^{15}O^{8}$.

Die allgemeinsten **Eigenschaften** der Gerbsäuren sind folgende: Die Gerbsäuren sind sämmtlich amorph (die Moringerbsäure, welche hiervon die einzige Ausnahme machen würde, ist noch nicht der reine Moringerbstoff; siehe hierüber unten bei Moringerbsäure), sie sind farblos oder gelb

bis braun und röthlich-braun gefärbt, in Wasser und Alkohol sehr leicht, theilweise auch in Aether auflöslich. Ihre wässerige Auflösung schmeckt herb, zusammenziehend und oft etwas säuerlich. Wird dieselbe zu der Lösung von Eisenoxydsalzen oder Eisensesquichlorid (Fe^2Cl^3) hinzugesetzt, so entstehen bei concentrirten Flüssigkeiten entweder intensiv blauschwarze oder grün bis grau- oder braungrün gefärbte Niederschläge; bei sehr verdünnten Flüssigkeiten dagegen entstehen keine Niederschläge, sondern entweder blau oder grün gefärbte Auflösungen. Diese Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass dadurch noch die geringsten Spuren der Gerbsäuren entdeckt werden können. Je nach dem Verhalten einer Gerbsäure zu Eisenoxydsalzen unterschied man besonders früher zwei grosse Hauptgruppen der Gerbsäuren, nämlich solche, welche Eisenoxydsalze blauschwarz färben, oder Eisenoxyd bläuende Gerbstoffe, und solche, welche Eisenoxydsalze grün färben, oder Eisenoxyd grünende Gerbstoffe. Diese Eintheilung hat sich jedoch als vollkommen werthlos erwiesen, da diese Reactionen in Bezug der eintretenden Färbung in der verschiedensten Weise und nur durch kleine Beimengungen anderer Körper modificirt werden können. Aus den Beobachtungen *Hennig's* scheint sogar hervorzugehen, dass alle Gerbstoffe im reinen Zustande die Eisenoxydsalzlösungen blau färben und dass daher die Eisenoxydsalze grünenden noch gar keine reinen Gerbstoffe, sondern Verbindungen oder vielleicht auch nur Gemenge eines Gerbstoffes mit einem gelben, rothen oder braunen Farbstoffe sind, wodurch die Eisenoxydreaction von blau zu grün modificirt wird. Sonach wäre die Eigenschaft einer Gerbsäure, die Eisenoxydsalzlösungen blau zu färben, die sicherste Garantie für die Reinheit derselben. Es ist nun gewiss von der grössten Wichtigkeit, diese von *Hennig* ausgesprochene und nicht unwahrscheinliche Vermuthung durch genaue Untersuchungen zu prüfen, indem die meisten, besonders in der neuesten Zeit als eigenthümliche Gerbsäuren beschriebenen Substanzen, wie z. B. die Aspertannsäure, Galitannsäure, Eritannsäure, Leditannsäure, Moringerbsäure u. s. w., mit den Auflösungen der Eisenoxydsalze keine blauschwarzen, sondern mehr oder weniger grün bis braun gefärbte Flüssigkeiten bilden und deshalb nach *Hennig* keine reinen Gerb-

säuren sein können. Dass diese Vermuthung nicht ungegründet ist, geht daraus hervor, dass es *Hennig* in der neuesten Zeit gelungen ist, die im *Gummi Kino* vorkommende, Eisenoxydsalze grün färbende Substanz, welche als reine Kinogerbsäure betrachtet worden ist, in gewöhnliche, Eisenoxydsalze blau färbende Gerbsäure und in einen rothen Farbstoff zu zerlegen. Auch der eisengrünende Gerbstoff der Tormentillawurzel besteht in gleicher Weise aus eisenbläuendem Gerbstoff und aus einem Farbstoffe.

Mit der Entscheidung dieser wichtigen Frage steht die Beantwortung der Frage in innigster Verbindung: „Ist in jeder Pflanze oder wenigstens in jeder Pflanzengattung eine besondere Gerbsäure enthalten, oder beschränken sich die im Pflanzenreiche so allgemein vorkommenden Gerbsäuren nur auf wenige, durch ihre Zusammensetzung von einander verschiedene?" *Berzelius* nahm nur wenige von einander verschiedene Gerbstoffe an. Die neueren Chemiker jedoch glauben, dass wenigstens den Pflanzen jeder Pflanzengattung eine eigenthümliche Gerbsäure zukomme, dass sogar die Zusammensetzung der in einer Pflanze enthaltenen Gerbsäure die Stellung der Pflanze im Pflanzensysteme andeute. In wie weit die eine oder andere dieser Ansichten den Vorzug verdient, ist jetzt nicht zu entscheiden, bis weitere ohne Vorurtheil angestellte Untersuchungen die Richtigkeit der, in der neuesten Zeit besonders von *Rochleder* und einigen andern östreichischen Chemikern aufgestellten Behauptungen, dass jede Pflanze oder Pflanzengattung eine besondere Gerbsäure enthalte, bestätigen. *Hennig's* Resultate stehen allerdings mit diesen Behauptungen im Widerspruche und dienen mehr zur Bestätigung der von *Berzelius* ausgesprochenen Ansicht.

Die Auflösungen der Gerbstoffe fällen ferner die meisten Metalloxydsalzlösungen vollständig und geben mit diesen sehr mannigfache, meistens gelb gefärbte Niederschläge. Auch der Brechweinstein wird aus seinen Lösungen durch mehrere Gerbstoffe gefällt. Besonders ausgezeichnet sind aber die Gerbstoffe durch ihre ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu thierischer Haut, Leim und Proteinkörpern und durch das Vermögen, mit diesen Körpern eigenthümliche, zähe, der Fäulniss und Zersetzung hartnäckig widerstehende Substanzen zu bilden, welche man gewöhnlich Leder nennt. Die thierische

Haut ist im Stande, aus einer Auflösung allen Gerbstoff vollständig, unter Bildung von Leder, zu fällen.

Die Gerbstoffe erleiden leicht **Zersetzungen** und zeigen auch in dieser Beziehung viel Uebereinstimmendes. Im reinen trockenen Zustande lassen sich die Gerbsäuren ohne Zersetzung aufbewahren; sie können sogar in reinem Wasser gelöst und ohne bedeutende Zersetzung durch rasches Eindampfen ihrer Lösung bei Zutritt der Luft wieder erhalten werden. Nur die Gerbstoffe, welche die Eisenoxydsalze grün färben, absorbiren in ihrer wässerigen Auflösung Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft; doch ist dieses Verhalten, wie *Hennig* beim unreinen Kinogerbstoff gezeigt hat, nicht dem wahren Gerbstoffe eigen, sondern dem Farbstoffe, der in den eisengrünenden Gerbsäuren die Gerbsäure noch verunreinigt.

Alle Gerbsäuren absorbiren aber sehr lebhaft Sauerstoffgas und verwandeln sich in neue, theils roth, theils braun gefärbte Säuren, wenn ihre Lösung mit einer Alkalilösung (Kali, Ammoniak, Barytwasser u. s. w.) im Uebermaasse versetzt und ruhig bei Zutritt der Luft, z. B. in offenen flachen Schalen, hingestellt wird.

Die Gerbsäuren zersetzen sich alle in höherer Temperatur, da sie sämmtlich nicht flüchtig sind. Bei Zutritt der Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit Flamme. Bei abgehaltener Luft erhitzt, also der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sie sich unter Zurücklassung von Kohle zu vielen verschiedenen Producten, worunter sich gewöhnlich in grösserer Menge eine eigenthümliche, flüchtige, neue Säure befindet, eine sogenannte Brenz- oder Pyrogerbsäure. So erhält man bei der trockenen Destillation der Galläpfelgerbsäure die Pyrogallussäure, der Catechugerbsäure das Brenzcatechin u. s. w.

Werden die Gerbsäuren mit Hefe versetzt, so gehen sie in Gährung über und verwandeln sich dabei in neue Säuren. Die Gerbsäuren sind also gährungsfähig. Eine der Gährung analoge Zersetzung erleiden die Gerbsäuren beim Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Die Gerbstoffe sind schwache Säuren, daher können sie nicht nur mit Basen, sondern auch mit stärkeren Säuren Verbindungen bilden.

Die **Constitution** oder **rationelle chemische Zusammensetzung** der Gerbsäuren ist noch nicht bestimmt ermittelt.

Man betrachtet sie als ternäre Verbindungen der drei Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Einige Chemiker halten sie für eigenthümliche gepaarte Verbindungen, bestehend aus Zucker oder einer mit Zucker isomeren Substanz und der Säure, die sich bei der Digestion mit verdünnter Schwefelsäure aus denselben ausscheidet. Jedenfalls stehen die Gerbsäuren in einer nahen Beziehung zu den sogenannten Kohlenhydraten oder zuckerartigen Stoffen.

In Betreff der Atomzusammensetzung haben einige Chemiker die Ansicht aufgestellt, welche auch *Löwig* beibehalten hat, dass alle Gerbsäuren 18 Aequivalente Kohlenstoff, mit wechselnden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff verbunden, enthalten.

Sehr interessant sind die Ansichten von *Rochleder* über die Gerbsäuren. Dieser stellte sich nämlich folgende zwei wichtige Fragen:

1. „In welchem Zusammenhange stehen die Pflanzen, welche einer natürlichen Familie angehören, unter einander in Hinsicht ihrer Zusammensetzung?"

2. „Hängt die Aehnlichkeit der Pflanzen einer natürlichen Familie in Rücksicht ihrer Form von einer Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung ab?"

Um diese zwei Fragen genügend lösen zu können, unterwarf *Rochleder* viele, zu derselben natürlichen Familie gehörenden Pflanzen einer genauen chemischen Untersuchung und suchte besonders die einzelnen, darin gebildet vorkommenden chemischen Verbindungen isolirt abzuscheiden und darzustellen, um dann vergleichen zu können, ob die Pflanzen, die derselben natürlichen Familie angehören, auch analoge chemische Verbindungen enthalten. Bis jetzt hat *Rochleder*, mit Hülfe einiger anderer in Oestreich lebender Chemiker, besonders mehrere der Familie der *Rubiaceen* und einige der Familie der *Ericineen* angehörenden Pflanzen untersucht, und ist durch die hierbei erlangten Resultate zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Pflanzen, welche derselben natürlichen Familie angehören, allerdings in ihrer chemischen Zusammensetzung überraschende Analogien zeigen. Am auffallendsten tritt diese Analogie bei den in diesen Pflanzen enthaltenen Gerbsäuren hervor.

Rochleder glaubt, dass jede Pflanze oder wenigstens die Pflanzen jeder Pflanzengattung eine besondere Gerbsäure enthalten. Alle Gerbsäuren bestehen aus 14 Aequivalenten Kohlenstoff, verbunden mit wechselnden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff. Bei allen den Gerbsäuren, welche in Pflanzen derselben natürlichen Familie enthalten sind, sind auch die Aequivalente des Wasserstoffes in gleicher constanter Anzahl mit den 14 Aequivalenten Kohlenstoff vereinigt und nur die Sauerstoffäquivalente sind in wechselnder Anzahl vorhanden.

Die Pflanzen der Familie der *Rubiaceen* besitzen alle eigenthümliche Gerbsäuren, welche sämmtlich 14 Aeq. Kohlenstoff und 8 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 6—10 Aeq. Sauerstoff, enthalten und sonach eine natürliche Reihe zusammen bilden von der allgemeinen Formel $= C^{14}H^{8}O^{n}$. Alle diese Gerbsäuren der *Rubiaceen* sind amorph, nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie geben mit Eisenoxydsalzen grüne Färbungen und reduciren die edlen Metalloxyde. Mit Alkalien in Berührung gebracht, färben sie sich unter starker Sauerstoffabsorption braun. Durch Säuren, Alkalien und durch die Wärme werden sie so zersetzt, dass sie unter Verlust von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff neue Producte von der allgemeinen Formel $C^{12}H^{6}O^{n}$ liefern. Bis jetzt ist folgende Reihe bekannt:

Ipecacuanhasäure $= C^{14}H^{8}O^{6}$
Kaffeegerbsäure $= C^{14}H^{8}O^{7}$
Chinovagerbsäure $= C^{14}H^{8}O^{7}$
Aspertannsäure $= C^{14}H^{8}O^{8}$
Rubitannsäure $= C^{14}H^{8}O^{9}$
Chinagerbsäure $= C^{14}H^{8}O^{9}$
Galitannsäure $= C^{14}H^{8}O^{10}$.

Ausser diesen Gerbsäuren enthalten die Pflanzen der *Rubiaceen* alle etwas Rubichlorsäure und Citronsäure.

Die Pflanzen der Familie der *Ericineen* enthalten ebenfalls eigenthümliche Gerbsäuren, welche sämmtlich 14 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 5—10 Aeq. Sauerstoff, enthalten und sonach eine natürliche Reihe von der allgemeinen Formel $= C^{14}H^{6}O^{n}$ zusammen bilden. Sie sind ebenfalls alle amorph, färben mit Ausnahme der Gallussäure die Eisenoxydsalze grün; mit Alkalien übergossen und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oxydiren sie sich

rasch und geben dunkel gefärbte Lösungen; mit Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme behandelt, geben sie, unter Verlust der Aequivalente von Wasser, einen gelben oder rothen Farbstoff; so giebt hierbei die Gallussäure die Para-Ellagsäure, die Eritannsäure das Erixanthin u. s. w. Durch Zinnchlorid und essigsaures Bleioxyd werden sie mit Ausnahme der Gallussäure gelb gefällt, und sie färben mit Zinnsalz gebeizte Zeuge schön und dauernd gelb. Bis jetzt kennt man folgende Glieder dieser Reihe:

Eritannsäure	=	$C^{14}H^{6}O^{5}$ (?)
Leditannsäure	=	$C^{14}H^{6}O^{6}$
Rhodotannsäure	=	$C^{14}H^{6}O^{7}$
Callutannsäure	=	$C^{14}H^{6}O^{8}$
Gallussäure	=	$C^{14}H^{6}O^{10}$.

Ausser diesen Säuren enthalten die Pflanzen der *Ericineen* alle einen krystallisirbaren indifferenten Stoff, der beim Erwärmen mit Säuren und beim Destilliren ein, dem Terpentinöl isomeres ätherisches Oel liefert, das Ericinol, welches wahrscheinlich in geringer Menge auch schon fertig gebildet in diesen Pflanzen enthalten ist. Die *Ericineen* enthalten ferner etwas Citronsäure und viel Fett, Chlorophyll und Wachs; einige enthalten auch Pectinsubstanzen.

Die hier mitgetheilten Resultate der *Rochleder*'schen Untersuchungen sind höchst interessant und lassen auf den innigen Zusammenhang schliessen, welchen die Pflanzen in ihrer äussern Form und innern Zusammensetzung zeigen; dennoch können wir nicht anders, als manchen Zweifel an der Existenz der von *Rochleder* entdeckten Gerbsäuren hegen, wie besonders aus dem auf Seite 277 Mitgetheilten hervorgeht. So schön sich diese Reihen daher auf dem Papiere ausnehmen, so sind doch die Formeln der darin aufgestellten Säuren nicht genugsam übereinstimmend mit den durch die Elementaranalyse gefundenen Resultaten, und überdies ist es unwahrscheinlich, dass in der Natur so viele Gerbsäuren vorkommen (siehe S. 278). Die Entscheidung hierüber kann erst durch weitere genaue Untersuchungen erfolgen.

Die **Anwendung** der Gerbsäuren ist eine sehr vielseitige. So werden die Gerbsäuren häufig in der Chemie benutzt; sie sind wichtige Gegengifte bei Vergiftungen mit Metallen und Pflanzenalkaloiden; sie dienen zur Bereitung der Tinte, sowie

auch zum Schwarzfärben oder überhaupt zum Färben, wie z. B. die Moringerbsäure, und eine bedeutende Rolle spielen sie in der Gerberei bei der Fabrikation des Leders.

1. Galläpfelgerbsäure, Gerbsäure, Galläpfelgerbstoff, Tanninsäure, Tannin = $C^{18}H^{8}O^{12}$.

Aequivalent = 212.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Galläpfelgerbsäure oder das sogenannte Tannin findet sich besonders in den Galläpfeln*), ferner im Sumach, im Grünthee, nach *Hennig's* neuesten Untersuchungen auch im Kino (siehe unten Kinogerbsäure) und wahrscheinlich in einer grossen Menge verschiedener Pflanzen. Künstlich konnte diese Substanz noch nicht erzeugt werden. Sie ist stets das Product der Lebensthätigkeit der Pflanzen und kann am leichtesten aus den Galläpfeln dargestellt werden, wenn man dieselben nach *Mohr* in einem unten verschlossenen Verdrängungsapparat im grobpulverigen Zustande erst 24 Stunden mit einem Gemenge

*) Die Galläpfel sind krankhafte Auswüchse, welche auf verschiedenen Eichenarten (in Asien auf *Quercus infectoria*) dadurch entstehen, dass verschiedene Insecten (die sogenannten Gallwespen, besonders *Cyneps gallae tinctoriae*) die Blätter und die Rinde der jüngeren Zweige mit ihrem Stachel durchbohren und in die hierbei entstandenen Oeffnungen ihre, in einen scharfen Saft eingehüllten Eier einlegen. Hierdurch wird der Säftezufluss nach den verwundeten Orten durch die hervorgebrachte Reizung vermehrt, und es entsteht ein Auswuchs, welcher die Eier umhüllt und Gallapfel genannt wird. In diesem bildet sich das Ei zur Larve, die Larve zum Insect um, welches letztere durch eine runde Oeffnung, die es sich selbst bohrt, dann aus dem Gallapfel entschlüpft. Die besten, an Gerbsäure reichsten Galläpfel sind die aleppischen. In neuerer Zeit sind aus China grosse, hohle, mit grauem Filz bedeckte, knollenartige Galläpfel in den Handel gekommen. Dieselben sollen durch den Stich eines Insectes auf die Blattstiele von *Rhus semialata* entstanden sein. Sie enthalten ebensoviel Gerbsäure wie die aleppischen Galläpfel, sind zugleich bedeutend billiger und werden gewöhnlich chinesische Galläpfel genannt. Nach *Merkel* sind die chinesischen Galläpfel metamorphosirte Blätter von *Rhus semialata*. Nach *Landerer* sollen auch Insecten durch ihren Stich auf *Pistacia Lentiscus* die Bildung von Galläpfeln bedingen.

gleicher Volumtheile Aether und Alkohol in Berührung lässt, dann den Apparat öffnet und die ablaufende lichtgelbe syrupdicke Flüssigkeit in der Wärme rasch eindampft, wobei die reine Gerbsäure zurückbleibt. Nach den meisten Vorschriften soll man die Galläpfel mit wasserhaltigem Aether ausziehen, doch hat *Mohr* mit Bestimmtheit durch Versuche nachgewiesen, dass seine Methode zweckmässiger ist.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Gerbsäure erscheint als ein vollkommen amorpher, gewöhnlich etwas gelblich-weisser, lockerer, leicht zerreiblicher Körper. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in Wasser, Alhohol und Aether leicht und vollständig löslich ist. Mit einer geringen Menge von Aether bildet sie eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sich nicht mit mehr Aether vermischen lässt. Die Gerbsäure ist geruchlos, besitzt aber einen zusammenziehenden, intensiv adstringirenden Geschmack. Innerlich genossen wirkt sie nicht giftig, zersetzt sich aber beim Durchgang durch den Körper und im Harne finden sich Abkömmlinge derselben. Die Gerbsäure bildet mit Leimlösung einen dicken zähen Niederschlag; auch durch thierische Haut wird sie vollständig aus ihrer Auflösung gefällt. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbsäure selbst bei der grössten Verdünnung noch eine blauschwarz gefärbte Flüssigkeit, welche bei concentrirteren Auflösungen tief blauschwarz und undurchsichtig ist und als Tinte häufig gebraucht wird.

Ansichten über die Constitution: Nach den meisten Chemikern ist die Gerbsäure $= C^{18}H^{8}O^{12}$ oder, da bei ihrer Vereinigung mit den Basen die Bestandtheile von 3 Aeq. Wasser austreten, $= C^{18}H^{5}O^{9} + 3HO$. Einige Chemiker nehmen jedoch für dieselbe die Formel $C^{14}H^{6}O^{10}$ oder $C^{28}H^{12}O^{20}$ an, wonach die Gerbsäure metamer oder polymer mit der Gallussäure (siehe diese) wäre. *Strecker* betrachtet die Gerbsäure als eine gepaarte Verbindung von Zucker und Gallussäure, indem sie beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in diese beiden Bestandtheile zerfällt. Ihre Formel ist dann $= C^{40}H^{18}O^{26}$, und bei ihrer Zersetzung bildet sie mit 10 Aeq. Wasser 2 Aeq. Gallussäure und 1 Aeq. Zucker.

Anwendung: Die Gerbsäure besitzt eine ausgedehnte Anwendung, besonders zur Darstellung des Leders und der Tinte, wozu sie jedoch nicht im reinen Zustande gebraucht wird, sondern gleich in dem unreinen Zustande, in welchem sie

sich in der Natur, z. B. in der Eichenrinde, der Fichtenrinde, den Galläpfeln u. s. w., findet.

Umsetzungen und Zersetzungen: Eine ganz reine Gerbsäure hält sich im trockenen Zustande unverändert an der Luft und kann selbst aus ihrer wässerigen Auflösung durch Eindampfen wieder unverändert gewonnen werden.

Lässt man eine Lösung von reiner Gerbsäure längere Zeit mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung, so entsteht auf Kosten des vorhandenen Sauerstoffs Kohlensäure und es wird die Gerbsäure, doch stets nur ein Theil derselben, in die

Gallussäure $= C^7H^4O^6 = C^{14}H^8O^{12} = 2HO, C^{14}H^6O^{10}$ übergeführt. Die Gallussäure wird schon neben der Gerbsäure in der Natur angetroffen, so z. B. in der Rhabarberwurzel, in der Rinde von *Strychnos nux vomica*, in der Niesswurz, den Samen der Herbstzeitlose, den Blättern der Bärentraube u. s. w. Sie kann am besten dargestellt werden, wenn man reine Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit kocht, die Flüssigkeit dann etwas eindampft und erkalten lässt, wobei sich braune Krystalle von Gallussäure ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt werden. (Zugleich bildet sich hierbei, nach *Strecker* S. 284, ein süss schmeckender gährungsfähiger Zucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$, welcher, mit Kali versetzt, Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferoxydul reducirt.) Oder man trägt reine Gerbsäure in eine concentrirte kochende Kalilauge ein, wodurch diese in Kohlensäure und in Gallussäure zerfällt. Besonders interessant ist, dass sich die Gallussäure leicht bildet, wenn man Galläpfelpulver mit Wasser zu einem Breie anrührt und diesen dann einige Zeit bei einer Temperatur von 20—25° mit der Luft in Berührung lässt. Die in den Galläpfeln enthaltene Gerbsäure wandelt sich durch eine Art von Gährung (siehe S. 31) vollständig in Gallussäure um, und zwar soll hierbei nach *Robiquet* die neben der Gerbsäure in den Galläpfeln vorkommende Pectase als Ferment wirken und zugleich die ebenfalls in den Galläpfeln enthaltene Pectose in Pectin und die Gerbsäure in Gallussäure umwandeln.

Die Gallussäure krystallisirt in weissen, seidenartig glänzenden, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen, langen, locker zusammenhängenden Nadeln, welche unter dem Microscope als glasglänzende, farblose, oblonge Tafeln erscheinen. Sie löst sich nur in 100 Theilen kaltem, dagegen in 3 Theilen siedendem Wasser auf und ihre Auflösung fällt eine Leimlösung nur dann, wenn diese zugleich noch Pflanzenschleim enthält. Die Gallussäure ist nur eine schwache Säure; sie reagirt und schmeckt schwach säuerlich und zusammenziehend und bildet mit allen Basen entweder saure oder neutrale Salze. Von diesen sind die alkalischen, namentlich das gallussaure Kali und das gallussaure Natron, dadurch ausgezeichnet, dass sie sich bei Anwesenheit von etwas überschüssigem Kali unter Absorption von Sauerstoff rasch zersetzen (siehe unten). Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gallussäure eine dunkelblaue Färbung, welche jedoch beim Erhitzen verschwindet, indem das Eisenoxyd unter Kohlensäureentwicklung zu Eisenoxydul reducirt wird.

Wird die Gallussäure erhitzt, so verliert sie bei 100° zuerst ihr Krystallwasser, bei 200—220° dagegen zersetzt sie sich und liefert ein Sublimat einer neuen Säure, der **Brenzgallussäure** oder **Pyrogallussäure** = $C^{12}H^{6}O^{6}$, während zugleich 2 Aeq. Kohlensäuregas und 2 Aeq. Wasser entweichen. Die Pyrogallussäure kann auch durch Erhitzen eines eingedampften Galläpfelauszuges erhalten werden. Sie erscheint in schneeweissen, geruchlosen, sehr bitter schmeckenden, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslichen, bei 115° schmelzenden, bei 210° ohne Zersetzung sublimirenden, nicht sauer reagirenden Krystallblättchen. Sie ist eine schwache Säure und bildet mit den Alkalien sehr leicht zersetzbare Salze. Wird sie in Kalilauge oder in Ammoniak aufgelöst, so absorbirt sie begierig Sauerstoffgas und bildet dann eine schwarzrothe Flüssigkeit. Dieses Verhalten benutzt man, um bei Analysen von Gasgemengen den Sauerstoff quantitativ zu bestimmen. Wird sie rasch auf 250° erhitzt, so zerfällt sie in Wasser und in **Mellangallussäure** = $C^{12}H^{4}O^{4}$, welche eine glänzend schwarze, Kohle ähnliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether nicht, in Alkalien leicht mit dunkler Farbe lösliche Substanz ist. Durch Salpetersäure wird die Pyrogallussäure rasch zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt; auch durch Chlorgas wird sie zersetzt und hyacinthroth gefärbt. Wird eine Auflösung von Gallussäure in reiner Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und zugleich bilden sich Wasser und eine neue Säure, die **Tannomellansäure** = $C^{14}H^{6}O^{9}$ = $2HO, C^{14}H^{4}O^{7}$, welche auch bei längerem Kochen von Tannoxylsäure oder reiner Gerbsäure mit überschüssiger Kalilösung an der Luft entsteht. Im reinen Zustande ist sie nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Bleioxyd als tannomellansaures Bleioxyd, welches als dunkelschwarzbrauner pulveriger Niederschlag erscheint. An der Luft schimmelt die wässerige Lösung der Gallussäure leicht und setzt dann einen braunen Körper ab. Aus Gold- und Silberauflösungen fällt die Gallussäure die reinen Metalle. Lässt man eine Auflösung von Gallussäure längere Zeit an der Luft mit saurer kohlensaurer Kalkerde in Berührung, so entsteht eine klare schön indigblau gefärbte Flüssigkeit, welche durch Säuren roth gefärbt wird, mit Alkohol aber einen flockigen blauschwarzen Niederschlag giebt von sogenannter **Blaugallussäure.** Löst man Gallussäure in concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht eine purpurrothe Lösung und erhitzt man diese auf 140°, so bildet sich die **Para-Ellagsäure, Rothgallussäure** = $C^{7}H^{2}O^{4}$ = $C^{14}H^{4}O^{8}$, welche sich beim Vermischen der erhaltenen Lösung in glänzenden, rothbraunen bis scharlachrothen, beim Erhitzen sich zersetzenden, in Kali mit rother Farbe löslichen Krystallen ausscheidet.

Lässt man das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Galläpfelpulver an der Luft schimmeln, so bildet sich nicht nur Gallussäure (S. 285), sondern es entsteht zugleich noch die sogenannte

Ellagsäure, Bezoarsäure = $2HO, C^{14}H^{2}O^{7}$. Diese kommt schon in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in den Wurzeln der *Tormentilla erecta*, besonders aber in den Bezoaren, in welchen sie oft neben der Lithofel-

linsäure (siehe S. 219) den Hauptbestandtheil ausmacht. Sie erscheint als geruch- und geschmackloses, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches, gelblich gefärbtes Pulver. Sie ist eine sehr schwache Säure.

Wird die Gerbsäure erhitzt, so zerfällt sie schon bei 210—215° zu Kohlensäure und Pyrogallussäure (S. 286); beim Erhitzen auf 250° bildet sich zugleich Mellangallussäure (S. 286) und in höherer Temperatur entweichen brenzlich riechende Dämpfe und es bleibt Kohle zurück. Es verhält sich somit die Gerbsäure in höherer Temperatur genau wie die Gallussäure. Das Verhalten der Galläpfelgerbsäure — beim Erhitzen Pyrogallussäure zu bilden — ist für dieselbe sehr charakteristisch, indem kein anderer Gerbstoff diese Säure liefert; so z. B. hat man lange Zeit den Gerbstoff der Eichenrinde für identisch mit dem Galläpfelgerbstoff gehalten, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint, indem beim Erhitzen der Eichengerbsäure keine Pyrogallussäure entsteht.

Behandelt man die Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure, so zerfällt sie in Zucker und in Gallussäure (S. 284). Werden aber diese Säuren in einem concentrirteren Zustande angewandt, so bildet sich neben der Gallussäure zugleich noch eine amorphe, dunkelbraun gefärbte, pulverförmige Substanz, welche man Mellangerbstoff genannt hat. Lässt man eine Lösung von Gerbsäure mit überschüssiger Kalilauge an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann bräunlich und endlich blutroth; es wird hierbei viel Sauerstoff absorbirt und dafür Kohlensäure gebildet, welche entweicht; zugleich entsteht aber eine neue Säure, die **Tannoxylsäure** = $C^{15}H^{8}O^{14}$ (?), welche noch nicht im ganz reinen Zustande bekannt ist, sich aber besonders dadurch auszeichnet, dass sie mit den Basen rothe Salze bildet. Wird die Tannoxylsäure mit überschüssigem Kali erhitzt, so zerfällt sie in Tannomellansäure und Kohlensäure.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Gerbsäure schwefligsaures Ammoniak einwirken, so entsteht neben vielen andern Producten besonders eine neue, stickstoffhaltige, in schönen, blendend weissen, fettglänzenden Tafeln krystallisirende Säure, welche sich ähnlich verhält wie die Gallussäure und **Tanningenamsäure** genannt worden ist. Im krystallisirten Zustande ist sie = $C^{42}H^{20}N^{3}O^{23} + 9HO$; bei 120° gehen die 9 Aeq. Wasser fort.

Die Gerbsäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, womit sie sich zersetzt; doch sind alle diese Zersetzungsproducte mit Ausnahme der Gallussäure nur sehr unvollständig untersucht worden. Auch durch Salpetersäure, Chlor, überhaupt durch oxydirende Körper wird sie in noch wenig bekannter Weise zerstört.

Verbindungen: Die Gerbsäure ist ausgezeichnet verbindungsfähig und bildet mit den mannigfachsten Substanzen Körper, welche meistentheils beständig sind, sich wenigstens leichter unverändert erhalten als die Gerbsäure im reinen Zustande. Die Gerbsäure kann sich mit mehreren starken Mineralsäuren vereinigen und giebt damit weisse oder

gelbliche pulverige Verbindungen, welche niederfallen, wenn die Mineralsäure im Ueberschusse zu der Gerbsäurelösung gesetzt wird, indem sich die entstehende Verbindung nur aus einer sauren Flüssigkeit ausscheidet, dagegen in reinem Wasser leicht löslich ist und damit eine Lösung bildet, welche nicht sauer, sondern wie reine Gerbsäure schmeckt und mit Eisenoxydsalzen ebenfalls eine blaue Flüssigkeit hervorbringt. Solche Verbindungen kann die Gerbsäure mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, auch mit Chlorwasserstoff bilden.

Die Gerbsäure vereinigt sich mit den meisten Metalloxyden zu eigenthümlichen Salzen, von welchen die meisten in Wasser mehr oder weniger leicht löslich sind. Das gerbsaure Bleioxyd ist ganz unlöslich in Wasser. Das gerbsaure Kali und das gerbsaure Natron sind etwas krystallinisch; dagegen erscheinen die übrigen gerbsauren Salze nur als amorphe pulverförmige Substanzen.

Ausgezeichnet ist das Verhalten des Gerbstoffes zu den Substanzen des thierischen Körpers, mit welchen er sich leicht vereinigen kann. Er bildet z. B. mit den sogenannten Proteinkörpern ganz bestimmte Verbindungen. Wird die Lösung der Gerbsäure mit einer Leimlösung versetzt, so entsteht sogleich ein weisser, elastisch-zäher, beim Trocknen grau werdender Niederschlag von **Gerbsäure-Leim**, welcher sich dadurch auszeichnet, dass er nicht fäulnissfähig ist. Wahrscheinlich vereinigen sich Leim und Gerbsäure in mehreren Verhältnissen. Endlich kann sich die Gerbsäure auch mit den organischen Basen, wie mit Morphin, Chinin, Strychnin u. s. w. (siehe diese), vereinigen und bildet damit in Wasser vollkommen unlösliche Verbindungen, ist deshalb eines der besten Gegengifte, um die Vergiftung mit solchen Basen zu heben. Von thierischer Haut wird die Gerbsäure aus jeder Lösung vollständig niedergeschlagen und aufgenommen, wodurch die Ledersubstanz gebildet wird, die wegen ihrer Unfähigkeit, in Fäulniss überzugehen und wegen ihrer Festigkeit und Geschmeidigkeit so viele Anwendung findet.

Anhang zur Gerbsäure:

Kinogerbsäure.

Das im Handel vorkommende officinelle *Gummi Kino* stammt von verschiedenen Pflanzen, hauptsächlich aber von den zu

der Familie der *Papilionaceen* gehörenden, theils in den Wäldern von Senegambien, theils an der Küste von Malabar, überhaupt in Ostindien wachsenden *Pterocarpus*-Arten. Es ist der an der Sonne eingetrocknete Saft, welcher aus den in die Stämme dieser Pflanzen gemachten Einschnitten ausfliesst. Das Kino bildet kleine, glänzende, schwarzrothe, beim Kauen widerlich kratzend schmeckende Stückchen. In Wasser löst es sich auch in der Wärme nicht ganz vollständig zu einer weinrothen, schwach sauer reagirenden, fade zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit auf. In Alkohol ist es beinahe vollständig mit blutrother Farbe löslich. Reiner Aether löst fast Nichts davon auf.

Bis zur neuesten Zeit glaubte man, dass in dem Kino eine eigenthümliche, sogenannte eisengrünende Gerbsäure enthalten sei, welche man Kinogerbsäure, *Acidum coccotannicum* nannte. *Hennig* zeigte jedoch in einer sehr gründlichen Untersuchung über das Kino, dass die eisengrünende Kinogerbsäure nichts ist als ein Gemenge, vielleicht auch eine wirkliche Verbindung von gewöhnlicher eisenbläuender Gerbsäure, von gewöhnlichem Tannin mit einer rothen Substanz, welche *Hennig* **Kinosäure** $= C^{55}H^{25}O^{50}$ nannte, und welche besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass sie leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in neue Producte umwandelt. Die Kinosäure ist der Bestandtheil, dem das Kino seine rothe Farbe und seine leichte Oxydirbarkeit verdankt. Eine kleine Menge der rothen Kinosäure der Gerbsäure beigemengt, lässt die blaue Färbung, welche beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen entsteht, als eine grüne erscheinen. Ausser Tannin und Kinosäure finden sich im Kino stets noch Pectinsubstanzen, auch etwas Gallussäure und einige unorganische Bestandtheile, wie besonders Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd.

2. Catechugerbsäure, Catechugerbstoff, Acidum mimotannicum, Tanningensäure $= C^{18}H^{8}O^{8}$ (*Löwig*) oder $= C^{14}H^{6}O^{5}$.

Aequivalent = 180.

Die Catechugerbsäure findet sich hauptsächlich in den gummiartigen Extracten, welche in dem Handel unter den

Namen Catechu, Gambir, *Terra japonica* vorkommen und von verschiedenen Pflanzen, besonders von *Areca Catechu, Acacia Catechu, Nauclea, Gambir* u. s. w., abstammen. Nach *Schwarz* ist sie auch in geringer Menge in dem Kraute von *Asperula odorata* enthalten. Sie wird aus dem Catechu ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Gerbsäure aus den Galläpfeln, und erscheint dann als ein gelbliches, stark zusammenziehend schmeckendes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches, amorphes Pulver. Ihre wässerige Lösung zieht aus der Luft mit Begierde Sauerstoff an und färbt sich roth; mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen graugrünen Niederschlag (nach *Hennig*, welcher glaubt, dass alle Gerbstoffe, wenn sie rein sind, Eisenoxydsalze blau färben, ist daher die sogenannte Catechugerbsäure jedenfalls auch noch ein Gemenge mehrerer Substanzen), mit Eiweiss und Leimlösungen giebt sie ebenfalls Niederschläge; dagegen unterscheidet sie sich dadurch von der Gerbsäure der Galläpfel, dass sie, zu einer Auflösung von Brechweinstein gegossen, keinen Niederschlag erzeugt. Im Uebrigen schliesst sich die Catechugerbsäure genau an die gewöhnliche Gerbsäure an.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Catechugerbsäure zersetzt sich wie die gewöhnliche Gerbsäure ausserordentlich leicht, sowohl wenn sie mit der Luft in Berührung gebracht wird — besonders unter Mitwirkung von Kalilauge —, als auch wenn sie der trockenen Destillation unterworfen wird. Die hierbei entstehenden Producte sind jedoch noch nicht genauer untersucht worden.

Anhang zur Catechugerbsäure:

Catechusäure, Catechin = $C^{14}H^{7}O^{7}$.

Die Catechusäure findet sich neben der Catechugerbsäure in dem Catechu und steht wahrscheinlich in einem ähnlichen Verhältnisse zur Catechugerbsäure, wie die Gallussäure, mit welcher sie viele Aehnlichkeit hat, zur gewöhnlichen Gerbsäure; nur ist dies noch nicht bestimmt erwiesen worden. Sie wird aus dem Catechu erhalten, wenn man diesen erst mit kaltem Wasser auszieht, den Rückstand dann mit siedendem Wasser behandelt und den erhaltenen heissen Auszug durch basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) fällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird dann in heissem Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und durch Abkühlung der abfiltrirten Flüssigkeit die Catechusäure gewonnen. Diese krystallisirt als Hydrat

$= HO, C^{14}H^{6}O^{6}$ in weissen, feinen, in kaltem Wasser kaum, in heissem sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen, bitter und etwas adstringirend schmeckenden Nadeln oder blätterigen Massen, welche sich im trockenen Zustande an der Luft nicht verändern, dagegen im feuchten Zustande in kurzer Zeit gelb, röthlich und zuletzt braun werden.

Wird die Catechusäure erhitzt, so fängt sie erst an zu schmelzen, bei 207° aber beginnt die Zersetzung und es entwickeln sich unter starkem Aufblähen eigenthümlich kratzend riechende, brennbare Dämpfe, während eine schwarze glänzende Kohle zurückbleibt. Wird die Catechusäure der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein braunes saures Destillat, welches beim Verdampfen bei 30° Krystalle einer neuen Substanz, der sogenannten **Brenzcatechinsäure** oder des **Brenzcatechin** $= C^{12}H^{6}O^{4} = 2HO, C^{12}H^{4}O^{2}$, liefert. Dieses kann auch sogleich durch trockene Destillation des Catechu gewonnen werden. Es sublimirt schon bei niedriger Temperatur in lebhaft glänzenden, weissen, dünnen aber breiten, brennend bitter schmeckenden, bei 126° schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöslichen Blättern. Seine wässerige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und noch schneller, wenn etwas Kalilauge zugesetzt wird. Ueberhaupt ist das Brenzcatechin eine ausserordentlich unbeständige Substanz.

Löst man Catechusäure in kohlensaurem Kali auf und lässt man die erhaltene, sich sehr dunkel färbende Lösung freiwillig oder unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdampfen, so bildet sich eine neue Säure, die man **Rubinsäure** $= C^{12}H^{4}O^{6}$ oder $= C^{18}H^{6}O^{9}$ genannt hat. Löst man die Catechusäure in überschüssiger Kalilauge auf und lässt man die erhaltene Lösung in der Wärme mit der Luft in Berührung, so entsteht eine schwarze sauer reagirende Substanz, die sogenannte **Japonsäure** $= HO + C^{12}H^{4}O^{4}$.

3. Chinagerbsäure, Chinagerbstoff $= C^{14}H^{8}O^{9} = HO, C^{14}H^{7}O^{8}$

Aequivalent = 164.

Die Chinagerbsäure findet sich in den verschiedenen Chinarinden meistentheils in nicht sehr grosser Menge, wahrscheinlich gebunden an die organischen Basen dieser Rinden. Ihre Darstellung im reinen Zustande ist sehr umständlich und beruht besonders darauf, dass man die gepulverten Rinden mit reinem Wasser auskocht, den wässerigen Auszug mit essigsaurem Bleioxyd fällt und den erhaltenen rothbraunen Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die Gerbsäure enthalten, die noch durch mehrmaliges Ausfällen und Wieder-

ausscheiden weiter gereinigt und dann aus ihrer Lösung durch Eindampfen unter der Luftpumpe gewonnen wird.

Die Chinagerbsäure erscheint als eine gelbe, sehr hygroscopische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, adstringirend, nicht bitter schmeckende, amorphe Masse, welche leicht und mit Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, mit Eisenoxydsalzen einen graugrünen, mit Brechweinsteinlösung einen starken grauen und auch mit den Lösungen von Leim und Eiweiss Niederschläge hervorbringt. Wird sie der trockenen Destillation unterworfen, so entwickelt sich nach *Schwarz* ein schwacher Geruch nach Phenol. Mit etwas Ammoniak versetzt, geht sie unter Bildung von etwas Kohlensäure in das sogenannte

Chinaroth = $C^{12}H^{7}O^{7}$ über. Dieses scheint zu der Chinagerbsäure in einem ähnlichen Verhältnisse zu stehen, wie die Gallussäure zur gewöhnlichen Gerbsäure. Es findet sich übrigens schon fertig gebildet in den verschiedenen Chinarinden und wird aus diesen nach *Schwarz* gewonnen, wenn man die mit Wasser ausgekochte Rinde mit verdünntem Ammoniak auszieht, welches Chinaroth und Chinovasäure (siehe S. 143) auflöst. Die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, wobei Chinaroth und Chinovasäure niederfallen. Der Niederschlag wird nun mit Kalkmilch behandelt, wobei sich lösliche chinovasaure Kalkerde bildet, während das Chinaroth ungelöst bleibt; es wird von der Lösung getrennt und dann durch Salzsäure von der Kalkerde befreit.

Das Chinaroth ist ein chocoladebraunes, amorphes, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht mit dunkelrother Farbe lösliches Pulver.

4. Chinovagerbsäure, Chinovagerbstoff = $HO, C^{14}H^{8}O^{7}$.

Aequivalent = 157.

Die Chinovagerbsäure findet sich nach *Hlasiwetz* in der sogenannten *China nova* (siehe Basen der Chinarinden) und wird aus dieser Rinde gewonnen, wie die gewöhnliche Chinagerbsäure aus der Königschinarinde. Sie erscheint nach dem Eindampfen im Kohlensäurestrome als eine durchsichtige, bernsteingelbe, spröde, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Masse. Ihre Lösung färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Leimlösung und Brechweinsteinlösung nicht, reducirt Gold- und Silbersalze. Lässt man concentrirte Lösungen von Chinovagerbsäure längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das sogenannte

Chinovaroth = $C^{12}H^6O^5$ als rothes Pulver aus. Dieses findet sich schon fertig gebildet in grosser Menge in der *China nova*-Rinde. Es erscheint im reinen Zustande als schwarze, glänzende, harzartige, ein dunkelrothes Pulver gebende, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht lösliche Masse.

5. Kaffeegerbsäure, Kaffeegerbstoff = $C^{14}H^8O^7$ = $2HO, C^{14}H^6O^5$ (nach *Löwig*) = $3HO, C^{18}H^5O^6$.

Aequivalent = 148.

Die Kaffeegerbsäure findet sich neben der Caincasäure (siehe S. 143) in der Wurzel von *Chiococca racemosa*. Besonders aber wird sie an Caffeïn gebunden in den Kaffeebohnen und in dem Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*) aufgefunden und wird aus den ungerösteten Kaffeebohnen (siehe Caffeïn) am besten auf die Weise dargestellt, dass man die Bohnen mit Wasser auskocht, den wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt, den erhaltenen ausgewaschenen Niederschlag in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das gebildete Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung im Kohlensäuregasstrome eindampft.

Die Kaffeegerbsäure ist ein amorphes, gelbes, herb und zugleich etwas säuerlich schmeckendes Pulver. In Wasser und Alkohol ist sie leicht auflöslich und ihre wässerige Lösung färbt sich an der Luft grün. Sie wirkt als Reductionsmittel und fällt Silber, Gold und Platin metallisch aus ihren Auflösungen. Sie ist eine zweibasische Säure, sättigt also zwei Aequivalente einer Basis oder je ein Aequivalent zweier verschiedenen Basen.

Wird die Kaffeegerbsäure der trockenen Destillation unterworfen, so entweicht nach *Rochleder* zuerst Wasser und nachher destillirt eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt, während viel Kohle zurückbleibt. Die hierbei gebildete Masse besitzt die Eigenschaften des Brenzcatechins (siehe S. 291).

Setzt man nach *Rochleder* zu der wässerigen Auflösung der Kaffeegerbsäure, welche eine weingelbe Farbe besitzt, überschüssiges Ammoniak, so färbt sich die Lösung erst dunkelgelb, dann unter Absorption von Sauerstoff grüngelb, nach 36 Stunden dunkel blaugrün und bei längerem Stehen braun. Versetzt man die blaugrüne Flüssigkeit mit Alkohol, so entsteht ein grünblauer Niederschlag einer neuen Säure, der **Viridinsäure** = $HO+C^{14}H^7O^8$(?), welche sich in Essigsäure mit brauner Farbe auflöst und in dieser

Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen indigblauen Niederschlag von viridinsaurem Bleioxyd = $PbO, C^{14}H^{7}O^{8}$ giebt. Die Viridinsäure ist eine braune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, welche sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser in blauen Flocken gefällt wird. Mit den Alkalien giebt sie grüne oder blaugrüne Verbindungen.

Wird eine wässerige Lösung von Kaffeegerbsäure mit Kalilauge im Uebermaasse versetzt, so entsteht bei Zutritt der Luft eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Alkohol ein braunes, in Wasser lösliches Kalisalz einer eigenthümlichen (?) Säure fällt.

Wird eine wässerige Lösung von Kaffeegerbsäure mit Schwefelsäure versetzt und acht Stunden lang im Sieden erhalten, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, so bleibt der grösste Theil der Säure unverändert, nur ein kleiner Theil wird durch Einwirkung der Luft zu Viridinsäure.

Anhang zur Kaffeegerbsäure:

Nach der Angabe von *Pfaff* soll in den rohen Kaffeebohnen ausser der Kaffeegerbsäure noch eine besondere Säure, die **Kaffeesäure**, in geringer Menge enthalten sein. *Rochleder* fand diese Angabe jedoch unrichtig und behauptet, dass in den Kaffeebohnen, neben einer kleinen Menge von Citronsäure, nur Kaffeegerbsäure vorkomme.

Nach *Runge* soll in vielen Pflanzen, besonders in den zu den Familien der *Valerianeen, Caprifoliaceen, Umbelliferen, Plantagineen* u. s. w. gehörenden, eine eigenthümliche Säure, die sogenannte **grünige Säure**, enthalten sein, welche mit den Basen gelbe Salze bildet, die aber an der Luft unter Sauerstoffaufnahme grün werden und dann eine neue Säure, die **Grünsäure**, enthalten. *Czyrniansky* hat die Versuche von *Runge* wiederholt und aus der frischen Wurzel der *Valeriana officinalis* eine Säure dargestellt, die mit Bleioxyd ein gelbliches, an der Luft grün werdendes Salz bildet und deren Zusammensetzung = $C^{14}H^{9}O^{8}$ sein soll, wonach also diese sogenannte Grünsäure nur die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser mehr als die Kaffeegerbsäure enthalten würde. Von letzterer unterscheidet sie sich besonders dadurch, dass sie durch Eisenoxydsalze nicht grün und durch Ammoniak an der Luft nicht braun wird.

6. Boheasäure, Theegerbstoff $= C^7H^5O^6 = C^{14}H^{10}O^{12} = 2HO,C^{14}H^8O^{10}$ (nach *Löwig* $= 3HO,C^{18}H^7O^{10}$).

Der Thee (die in der Wärme zusammengerollten und getrockneten Blätter von *Thea bohea*) enthält nach *Rochleder*, ausser gewöhnlicher Galläpfelgerbsäure und einer geringen Menge einer krystallisirbaren Säure, besonders noch als eigenthümliche Gerbsäure die Boheasäure, welche durch Fällen des siedend heissen Decoctes der Theeblätter mit essigsaurem Bleioxyd, Zersetzen des erhaltenen, mit Alkohol angerührten Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff, Fällen der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, nochmaliges Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit bei 100° und im luftleeren Raume dargestellt wird. Die Boheasäure ist eine amorphe, blassgelbe, an der Luft zerfliessliche, in Wasser nnd Alkohol leicht lösliche, bei 100° zu einem harzartigen rothen Körper schmelzende Substanz.

7. Moringerbsäure, Moringerbstoff $= C^{18}H^8O^{10}$ (oder $= C^{14}H^6O^8$) $= 3HO,C^{18}H^5O^7$.

In der Mitte der Blöcke des Gelbholzes (von *Morus tinctoria* Jacq.) befindet sich eine Art von Mark, welches als Hauptbestandtheil einen von *Wagner* aufgefundenen gelben Farbstoff, die Moringerbsäure, enthält. Diese kann leicht gewonnen werden, wenn man diese markartigen Ablagerungen in siedendem Wasser löst, das beim Erkalten sich Ausscheidende mehrmals umkrystallisirt, in einer grösseren, mit wenig Salzsäure angesäuerten Menge von Wasser auflöst und diese Lösung so oft filtrirt, als sie sich noch trübt. Nach längerem Stehen scheidet sich dann die Moringerbsäure als hellgelbes krystallinisches Pulver ab.

Die Moringerbsäure schmeckt süsslich zusammenziehend, löst sich in 6,4 Theilen Wasser von 20°, in 2,14 Thln. von 100°; auch in Alkohol, Holzgeist und Aether ist sie leicht löslich. Durch Hausenblasenlösung wird sie vollständig, durch Brechweinsteinlösung dagegen nur theilweise gefällt; mit

schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd giebt sie einen grünschwarzen, mit essigsaurem Bleioxyd einen citrongelben, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag. Sie unterscheidet sich von allen eigentlichen Gerbsäuren durch ihre Fähigkeit zu krystallisiren und ist deshalb keine reine Gerbsäure, sondern, wie *Hennig's* (noch nicht öffentlich bekannt gemachte) Versuche hinreichend beweisen, eine Verbindung von gewöhnlichem, Eisen blau färbenden Gerbstoffe mit einer weissen, sehr schön krystallinischen, indifferenten, in Aether löslichen Substanz.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die bei 100° getrocknete Moringerbsäure schmilzt bei 200°, giebt bei 250° sauer reagirendes Wasser, wird über 270° zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure, eines nach Phenol riechenden Körpers und Hinterlassung von Kohle. Das Product der trockenen Destillation der Moringerbsäure erscheint zuerst als farblose Flüssigkeit, welche aber bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt und dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier und nochmalige Sublimation gereinigt wird. *Wagner* nennt dasselbe **Pyromoringerbsäure**, **Brenzmoringerbsäure**, **Oxyphensäure**, und hält es für identisch mit dem Brenzcatechin (siehe S. 291), mit welchem es die Zusammensetzung $2HO, C^{12}H^4O^2$ gemein hat. Die Pyromoringerbsäure krystallisirt in kleinen, glänzenden, rectangulären, bei 100° schmelzenden, bei 240° unter lebhaftem Sieden verdampfenden, etwas bitterlich schmeckenden, kaum merklich sauer reagirenden Säulen. Ihre wässerige Auflösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung, die nach Zusatz von Alkali dunkelroth wird; sie reducirt leicht Gold, Platin und Silbersalze; sie giebt mit Brechweinstein- und Leimlösung keinen Niederschlag. Wird ihre Lösung mit überschüssigem Kali versetzt, so färbt sie sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption grün, braun und bald undurchsichtig schwarz.

Reibt man feingepulverte Moringerbsäure mit Schwefelsäurehydrat zusammen, so entsteht eine braungelbe Auflösung, aus welcher sich nach längerem Stehen eine neue Säure, die **Rufimorinsäure** $= C^{14}H^7O^8$ ausscheidet. Diese erscheint als ziegelrothe krümliche Masse, welche durch Waschen mit kaltem Wasser, Auflösen in möglichst wenig siedendem Alkohol, Filtriren und Uebergiessen der alkoholischen heissen Lösung mit der fünfzigfachen Menge kalten Wassers, wobei sie sich als flockiger, voluminöser, rother Niederschlag ausscheidet, gereinigt wird. Die Rufimoringerbsäure ist in Aether sehr wenig, in Wasser schwer, in Alkohol und Alkalien leicht auflöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe. Besonders ausgezeichnet ist sie dadurch, dass sie sich in der geringsten Menge von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit prachtvoll carminrother Farbe auflöst. Beim Kochen mit wässerigem Aetzkali oder Barytwasser soll sie wieder zu Moringerbsäure werden.

Wird die Moringerbsäure mit concentrirter Salpeter-

säure behandelt, so verwandelt sie sich in Oxypikrinsäure (siehe diese).

Anhang zur Moringerbsäure:

Neben der Moringerbsäure findet sich nach *Wagner* in dem Gelbholz noch ein zweiter gelber Farbstoff, welcher jedoch dieselbe Zusammensetzung wie die Moringerbsäure haben soll, nämlich die

Morinsäure, Morin $= C^{18}H^{8}O^{10}$.

Diese findet sich im Gelbholze an Kalkerde gebunden als morinsaure Kalkerde oder Morin-Kalk, welcher als schwefelgelbes krystallinisches Pulver erhalten wird, wenn man das Gelbholz mehrmals mit Wasser auskocht, die Auszüge siedend heiss filtrirt, durch Eindampfen concentrirt und dann ruhig stehen lässt, wobei sich der Morin-Kalk abscheidet, während die darüberstehende braune Lösung die Moringerbsäure enthält. Der abgeschiedene Morin-Kalk wird durch Auflösen in siedendem Alkohol und durch Fällen aus dieser Lösung mit Wasser gereinigt und dann mit etwas Oxalsäure und Weingeist gekocht, wobei sich oxalsaure Kalkerde ausscheidet, während in der Lösung das Morin bleibt, welches aus dieser durch Zusatz von Wasser gefällt wird.

Das reine Morin ist ein weisses, krystallinisches, an der Luft bald gelblich werdendes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht mit dunkelgelber Farbe lösliches Pulver. Seine Auflösung färbt Eisenoxydsalze granatroth und giebt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen olivengrünen Niederschlag. Aus den Silberlösungen wird dadurch sogleich metallisches Silber gefällt. Bei 250° verändert sich das Morin wenig, bei 300° schwärzt es sich und giebt unter Entwicklung von Kohlensäure ziemlich viel Phenol und etwas Pyromoringerbsäure.

8. **Rubichlorsäure** $= C^{14}H^{8}O^{9}$ und **Rubitannsäure** $= HO, C^{14}H^{8}O^{9}$.

Diese zwei Säuren sind wahrscheinlich identisch. Die Rubichlorsäure findet sich nach *Rochleder* besonders in der Wurzel der Färberröthe, *Rubia tinctorum*, neben Citronsäure, Pectinsubstanz und den eigentlichen Farbstoffen, der Rubierythrinsäure (siehe diese) u. s. w. Ausserdem findet

sich die Rubichlorsäure noch in vielen andern *Rubiaceen*, z. B. in der *Asperula odorata*, in vielen *Galium*-Arten u. s. w. Die Rubichlorsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, sie ist farblos und geruchlos, schmeckt fade. An der Luft färben sich ihre Lösungen, besonders nach Zusatz von Alkalien, gelb oder braungelb. Sie geben mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung. Wird die Rubichlorsäure mit Salzsäure erwärmt, so entsteht ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver, das sogenannte **Chlorrubin** = $C^{12}H^{4}O^{3}$, welches bei 100° getrocknet missfarbig erscheint; zugleich wird auch Ameisensäure gebildet. Mit der von *Rochleder* beschriebenen Rubichlorsäure ist jedenfalls auch der von *Schunck* in der Krappwurzel aufgefundene Körper identisch, den *Schunck* vorschlägt **Chlorogenin** zu nennen, da er mit den Säuren ein grünes Pulver gebe.

Die Rubitannsäure findet sich nach *Willigk* neben der Rubichlorsäure in dem Kraute der *Rubia tinctorum*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid schön grün und durch Ammoniak rothgelb gefärbt.

9. Ipecacuanhasäure HO + $C^{14}H^{8}O^{6}$.

Diese Säure wurde von *Willigk* aus den Ipecacuanhawurzeln (von *Cephaëlis Ipecacuanha*), in welcher sie wahrscheinlich an Emetin (siehe dieses) gebunden vorkommt, dargestellt und erscheint als eine röthlichbraune, amorphe, bitter schmeckende, Eisenoxydsalze grün, bei Zusatz von Ammoniak violett färbende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr hygroscopische Masse. Ihre Lösung reducirt Silber- und Quecksilbersalze, färbt sich mit Alkalien versetzt unter Sauerstoffabsorption schwarz und giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen, dagegen mit dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, beim Trocknen an der Luft sich dunkler färbenden Niederschlag.

10. Aspertannsäure = HO + $C^{14}H^{8}O^{8}$.

Diese Säure ist nach *Schwarz* neben Cumarin, etwas Fett, Citronsäure, Rubichlorsäure und wahrscheinlich etwas Catechu-

säure in dem Kraute von *Asperula odorata,* dem sogenannten Waldmeister, enthalten und erscheint hieraus dargestellt als eine schwach bräunliche, geruchlose, säuerlich und zusammenziehend schmeckende Masse, deren Lösung Eisenoxydsalze grün färbt, aus Silberoxydsalzen metallisches Silber fällt und mit Alkalien übergossen sich an der Luft dunkel färbt.

11. **Galitannsäure** $= HO + C^{14}H^{8}O^{10}$.

Diese der obigen in ihrem Verhalten ausserordentlich ähnliche Säure findet sich neben Rubichlorsäure und Citronsäure in mehreren *Galium*-Arten, besonders in *Galium verum* und in *Galium aparine.*

12. **Eritannsäure** $= C^{14}H^{8}O^{7}$.

Die Eritannsäure findet sich in dem Kraute von *Erica herbacea.* Sie ist nach *Rochleder* isomer mit der Kaffeegerbsäure, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Zinnchlorid gelb, oxydirt sich beim Uebergiessen mit Alkalien unter Absorption von Sauerstoff sehr rasch und giebt eine dunkelgelbe Lösung. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie in der Wärme zersetzt und giebt einen gelben Farbstoff, das **Erixanthin**.

13. **Leditannsäure** $= HO, C^{14}H^{6}O^{6}$.

In *Ledum palustre* ist nach *Willigk* und *Rochleder* neben Citronsäure die Leditannsäure enthalten. Diese erscheint als amorphes, röthliches, geruchloses Pulver, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Zinnchlorid gelb. Bei der trockenen Destillation giebt sie einen Körper, der alle Eigenschaften des Brenzcatechin besitzt. Wird sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure digerirt, so scheidet sich ein rother bis rothgelber Körper aus, das **Ledixanthin** $= C^{14}H^{6}O^{6}$, welches in Wasser und in Alkalien auflöslich ist.

Ausser diesen Stoffen hat *Rochleder* in *Ledum palustre* noch eine indifferente krystallisirbare Substanz, das sogenannte

Ericolin $= C^{32}H^{30}O^{42}$ dargestellt, welches besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass es durch Säuren in Zucker und ein mit dem Terpentinöl isomeres Oel, das **Ericinol** $= C^{10}H^{8}$ zerfällt. Dieses Ericolin soll in den meisten Pflanzen der Familie der *Ericineen* enthalten sein.

14. **Callutannsäure** $= HO, C^{14}H^{6}O^{8}$.

Diese Säure wurde von *Rochleder* aus der von der Wurzel befreiten *Calluna vulgaris* durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Sie ist amorph, bernsteingelb, geruchlos, in Wasser mit goldgelber Farbe auflöslich. Ihre Lösung färbt Eisenoxydsalze grün und giebt mit Zinnchlorid einen schönen eigelben Niederschlag. Sie kann zum Färben benutzt werden. Wird die Callutannsäure mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so scheidet sich ein amorpher gelber bis rothgelber Farbstoff, das sogenannte *Calluxanthin* $= C^{14}H^{5}O^{7}$, aus.

15. **Rhodotannsäure** $= 3HO + 4(C^{14}H^{6}O^{7})$.

Die Rhodotannsäure ist von *Schwarz* neben Citronsäure in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* aufgefunden und durch Ausziehen der Blätter mit Alkohol dargestellt worden. Sie ist ein bernsteingelbes, amorphes, säuerlich adstringirendes Pulver, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Ihre wässerige Lösung fällt Zinnchlorid mit schöner gelber Farbe, Eisenoxydsalze werden dadurch grün gefärbt. Wird die Rhodotannsäure mit Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein rothbrauner Körper, **Rhodoxanthin** oder **Phlobophan** $= C^{18}H^{15}O^{17}$, aus.

16. **Quercitrongerbsäure** = ?

In der Rinde von *Quercus tinctoria* findet man eine, mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung hervorbringende Gerbsäure, welche aber noch nicht näher studirt ist. Sie findet sich in dieser Rinde in inniger Verbindung mit einem in gelben, bitter schmeckenden Blättchen krystallisirbaren Farbstoffe,

dem sogenannten **Quercitrin**, **Quercitrinsäure** $= C^{16}H^{8}O^{9}$. Dieser reagirt schwach sauer und lässt sich ohne Zersetzung destilliren (?).

17. Tannaspidsäure $= HO, C^{26}H^{13}O^{10} = C^{26}H^{14}O^{11}$.

Die Tannaspidsäure ist in der neuesten Zeit von *Luck* in der Wurzel von *Nephrodium (Aspidium) Filix mas*, in der sogenannten *Radix filicis*, Farrnkrautwurzel, aufgefunden worden. Sie erscheint als eine amorphe, glänzend schwarzbraune, in Wasser und Aether nicht, nur in Alkohol leicht lösliche, schwach adstringirend schmeckende, geruchlose, nicht flüchtige Säure. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit rothbrauner, in der Wärme mit purpurbrauner Farbe löslich. Sie fällt Eisenoxydsalze grün, Leimlösung flockig, Silber-, Quecksilber- und Zinnsalze erst nach Zusatz von Ammoniak braun.

Durch Einwirkung von reinem Chlorgas oder von Gemengen von Salzsäure und chlorsaurem Kali zerfällt sie in verschiedene neue Substitutionsproducte, in:

Dichlortannaspidsäure . . . $= C^{26}H^{11}Cl^{2}O^{11}$
Trichlortannaspidsäure . . $= C^{26}H^{10}Cl^{3}O^{13}$
Trichloroxytannaspidsäure $= C^{26}H^{10}Cl^{3}O^{14}$
Tetrachloroxytannaspidsäure $= C^{26}H^{9}Cl^{4}O^{13} + 3HO$.

Kocht man die alkoholische Lösung der Tannaspidsäure mit wenig Salzsäure, so wird sie schön purpurroth und nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein purpurviolettes Pulver, **Athylpteritannsäure** $= C^{4}H^{5}O, HO, 2(C^{26}H^{13}O^{10})$, aus.

18. Pteritannsäure $= HO, C^{24}H^{14}O^{7} = C^{24}H^{15}O^{8}$.

Auch diese Säure findet sich in der Farrnkrautwurzel. Sie ist amorph, schwarzbraun, geschmacklos, nicht flüchtig, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether, fällt Eisenoxydsalze grün und wird durch Chlor in analoger Weise verändert wie die Tannaspidsäure; scheint überhaupt gleich der Tannaspidsäure noch durchaus keine reine Gerbsäure zu sein.

Anhang zur Pteritannsäure:

Ausser der Tannaspidsäure und Pteritannsäure soll die Farrnkrautwurzel besonders noch eine eigenthümliche Säure in bedeutender Menge enthalten,

die **Filixsäure, Filicin** = $C^{26}H^{16}O^{10}$, deren Formel einen nahen Zusammenhang mit den obigen Säuren andeutet. Sie ist jedoch keine Gerbsäure; denn sie wird als weisse, krystallinische, in Wasser nicht, nur in concentrirtem Alkohol und Aether schwer lösliche, schwach balsamisch riechende, unangenehm kratzend schmeckende, beim Reiben elektrisch werdende, bei 161° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende, mit leuchtender Flamme verbrennende Masse erhalten. In ätzenden Alkalien ist sie leicht mit gelbgrüner Farbe zu, wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeiten löslich; mit den Metalloxydsalzen giebt sie Niederschläge, mit Eisenoxydsalzen einen zimmtbraunen, mit Silberoxydsalzen einen weissen, der sich allmälig in metallisches Silber umwandelt.

Die Filixsäure erleidet leicht Umwandlungen; so wird sie durch Chlorgas in **Chlorfilixsäure** = $C^{26}H^{15}ClO^{10}$ und bei längerer Einwirkung in **Trichlorfilixsäure** = $C^{26}H^{13}Cl^{3}O^{10}$ übergeführt. Beim Behandeln mit überschüssigem Kali oder Ammoniak bei Abschluss der Luft zersetzt sich die Filixsäure zu Buttersäure und **Filimelisinsäure** = $C^{24}H^{13}O^{8}$. Bei derselben Behandlung, doch bei Zutritt der Luft, entsteht **Fili pelosinsäure.** Beim Zusammenreiben der Filixsäure mit rauchender Schwefelsäure bildet sich neben Buttersäure besonders auch **Filimelisinschwefelsäure** = $C^{24}H^{13}O^{8}, SO^{3}$.

Ausser diesen Körpern enthält die Farrnkrautwurzel ein noch nicht genauer bekanntes ätherisches Oel und ein Fett, das Filixolin, sowie auch Zucker.

5. Reihe der Farbstoffsäuren oder stickstofffreien Farbstoffe.

Die dieser Reihe angehörenden organischen Verbindungen werden häufig auch **Pigmente** genannt. Was ihr **Vorkommen** in der Natur betrifft, so finden wir sie beinahe ausschliesslich nur im Pflanzenreiche; doch nicht so verbreitet wie die Gerbsäuren, sondern stets nur in einzelnen Pflanzen oder Pflanzentheilen. Einige derselben finden sich in den Pflanzen schon fertig gebildet, andere entstehen erst durch Zersetzungsprocesse, besonders durch Oxydation von in Pflanzen enthaltenen farblosen Verbindungen, welche aber mit den Farbstoffen, in

welche sie übergehen können, ihrer Zusammensetzung nach im innigsten Zusammenhange stehen und daher auch in dieser Reihe mit aufgenommen worden sind. *Schlossberger* nennt diese farblosen, leicht in Farbstoffsäuren überführbaren Substanzen **Chromogene**, und glaubt, dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass jedem Farbstoffe ein gewisses Chromogen, aus dem der erstere sich erst bildet oder abscheidet, zu Grunde liegt (siehe Constitution der Farbstoffe). Die Farbstoffsäuren sind trotz ihrer grossen praktischen Wichtigkeit doch meistentheils nur sehr unvollständig bekannt. Diese Unkenntniss ist hauptsächlich darin begründet, dass sich viele Farbstoffe in den Pflanzen nur in so geringer Menge finden, dass es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, sie in einer zur chemischen Untersuchung hinreichenden Quantität zu isoliren. Andere Farbstoffe zersetzen sich aber so rasch, dass dadurch ihre Reindarstellung und genauere Untersuchung zur Unmöglichkeit wird. Besonders fühlbar machen sich diese Verhältnisse bei den

Farbstoffen der Blüthenblätter.

Bis jetzt hat man erst zwei Blüthenfarbstoffe — die Carthaminsäure, die in den Blumenblättern von *Carthamus tinctorius* und das Spiraeain, welches in den Blüthen der *Spiraea Ulmaria* gebildet vorkommt — zu isoliren vermocht. Alle die herrlichen, oft so ausserordentlich lebhaften und in den verschiedensten Nüancirungen auftretenden Farben der Blüthen sind uns noch gänzlich unbekannt, da sie einestheils sehr unbeständig sind, anderntheils nur in äusserst geringer Menge in den Blumenblättern sich vorfinden.

So lange die Blumenblätter noch von den Kelchblättern umhüllt sind, besitzen sie keine oder eine schwach grüne Färbung. Brechen sie aber aus der Knospe hervor, sodass sie von den Strahlen der Sonne berührt werden, dann erfüllt sich der Inhalt ihrer Zellen plötzlich, wie durch einen mächtigen Zauber bedingt, mit dem herrlichsten Farbstoffe. Je greller das Licht, desto lebhafter wird die Farbe der Blüthen, ein Verhältniss, welches man besonders leicht an den in Berggegenden wachsenden Pflanzen beobachten kann. Die auf den höchsten Alpen wachsende *Gentiana verna* hat z. B. eine viel lebhafter blaue Farbe als die im tiefen Thale wachsende und daher weniger helles Licht erhaltende gleiche

Pflanze. Die Farbe der Blumenblätter ist also hauptsächlich durch das Licht bedingt.

Ein ähnliches Verhältniss zeigen die Blätter, überhaupt die grünen Theile der Pflanzen. Auch ihre Färbung wird besonders durch die Einwirkung des Lichtes hervorgerufen. Der grüne, durch das gesammte Pflanzenreich verbreitete Farbstoff, das sogenannte Chlorophyll, ist jedoch äusserst schwer im reinen Zustande darzustellen, und da er Stickstoff enthält, so wird das Wissenswürdigste über denselben erst unten bei den stickstoffhaltigen Substanzen mitgetheilt werden.

Die darstellbaren Farbstoffe oder die leicht in Farbstoffe überführbaren farblosen Substanzen (Chromogene) finden sich nicht sehr verbreitet in dem Pflanzenreiche, sondern meist nur in einzelnen Pflanzen und zwar gewöhnlich in verborgeneren Theilen derselben, z. B. in den Wurzeln, der Wurzelrinde und dem Holze. Es sind hauptsächlich folgende genauer bekannt:

1. Rubian = $C^{56}H^{31}O^{31}$
2. Morindin . . . = $C^{56}H^{31}O^{31}$
3. Rutinsäure . . = $C^{12}H^{9}O^{9}$
4. Carminsäure . = $C^{28}H^{14}O^{16}$ ($C^{56}H^{28}O^{32}$)
5. Anchusinsäure = $C^{35}H^{20}O^{8}$
6. Santalsäure . . = $C^{30}H^{14}O^{10}$
7. Brasilinsäure . = $C^{36}H^{14}O^{14}$
8. Hämatoxylin . = $C^{40}H^{17}O^{15}$
9. Purreesäure . . = $C^{40}H^{16}O^{21}$
10. Carthaminsäure = $C^{14}H^{8}O^{7}$ ($C^{56}H^{32}O^{28}$)
11. Polychroit . . . = $C^{20}H^{13}O^{11}$
12. Scoparin . . . = $C^{21}H^{11}O^{10}$
13. Gentianinsäure = $C^{14}H^{5}O^{5}$
14. Phloridzinsäure = $C^{42}H^{24}O^{20}$
15. Chrysorhamnin = $C^{23}H^{11}O^{11}$.

Die **Eigenschaften** der Farbstoffsäuren sind allerdings ausserordentlich verschieden und wir können über dieselben nur folgende allgemeine Andeutungen geben. Die Farbstoffe sind sämmtlich gefärbte Verbindungen, welche im reinsten Zustande meistens krystallisiren können; einige sind auch amorph. Sie sind gewöhnlich nicht ohne Zersetzung flüchtig, doch giebt es auch sublimirbare. Ihr bestes Lösungsmittel ist der Alkohol, einige sind auch in Wasser und viele in Aether auflöslich. Sie verhalten sich wie Säuren und bilden mit den

Basen Verbindungen, von welchen die mit den Alkalien in Wasser meistens mit ausgezeichneter Farbe löslich sind. Die Verbindungen mit den schweren Metalloxyden, besonders mit Bleioxyd, Zinnoxyd und Thonerde, sind in Wasser unauflöslich und besitzen meistens eine viel lebhaftere, schönere oder wenigstens anders nüancirte Farbe, als der reine Farbstoff. Sie werden allgemein Lacke oder Lackfarben genannt. Die Farbstoffsäuren werden besonders von thierischer Kohle, so wie von der organischen Faser (Seide, Wolle, Pflanzenfaser) aus ihren Auflösungen gefällt (siehe Anwendung der Farbstoffe).

Die **Zersetzungen**, welche die verschiedenen Farbstoffsäuren erleiden, lassen sich nicht leicht unter einen allgemeinen Gesichtspunkt bringen.

Die reinen trockenen Farbstoffe, sowie auch ihre Verbindungen mit den Basen bleiben in trockener Luft unverändert; dagegen zersetzen sie sich allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff und Verlust ihrer Farbe, wenn sie in feuchter Luft den Strahlen der Sonne ausgesetzt werden und es scheint hier hauptsächlich das Licht das die Zersetzung bedingende Agens zu sein. Dieses Verhalten benutzt man häufig in der Bleicherei (Rasenbleiche). Aehnlich wie das Licht, nur viel energischer wirken die Säuren, welche, wie besonders Salpetersäure und Chromsäure, leicht Sauerstoff abgeben. Diese oxydiren die Farbstoffe und zerstören sie vollständig. Dieselbe Wirkung übt auch ein Gemenge von Schwefelsäure mit Hyperoxyden aus. Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten, welches das Chlor zu den Farbstoffen zeigt. Sobald freies Chlor mit einem organischen Farbstoffe in Berührung kommt, so findet augenblickliche Bleichung (Schnellbleiche) statt, indem das Chlor die Farbstoffe gewöhnlich in der Weise zerstört, dass es unter Wasserstoffentziehung chlorhaltige, nicht mehr gefärbte Substitutionsproducte liefert. Auch die schweflige Säure wirkt auf viele Farbstoffe bleichend ein, so werden rothe Rosen augenblicklich farblos, wenn man sie unter eine mit schwefligsaurem Gase gefüllte Glasglocke bringt, taucht man aber dieselben nachher wieder in eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure ein, so nehmen sie sogleich wieder ihre ursprüngliche rothe Farbe an. Dieses lässt vermuthen, dass die schweflige Säure in vielen Fällen nur in der Weise bleichend wirkt, dass sie sich mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt, aus welchen sie durch

stärkere Säuren wieder ausgeschieden werden kann. In andern Fällen kann jedoch die schweflige Säure einen Farbstoff, z. B. den gelben Farbstoff der Seide, vollständig zerstören, so dass er sich nicht wieder herstellen lässt. — Die salpetrige Säure wirkt ausserordentlich zerstörend auf die Farbstoffe und bleicht, zerstört die meisten derselben beinahe augenblicklich. — Die Alkalien wirken, wenn sie bei Luftzutritt und besonders in der Wärme im Ueberschusse mit dem Farbstoffe in Berührung gebracht werden, meistentheils als indirecte Oxydationsmittel in ähnlicher Weise, wie wir es auch bei den Gerbsäuren beobachtet haben. Unter Mitwirkung der Alkalien nehmen die Farbstoffe Sauerstoff aus der Luft auf und verwandeln sich in amorphe braune Substanzen. Viele Säuren wirken auf blaue Farbstoffsäuren in der Weise, dass sie dieselben roth färben, doch wird die blaue Farbe durch Zusatz von Alkalien wieder hergestellt (Lackmuspapier).

Die **Constitution** oder **rationelle Zusammensetzung** der Farbstoffe ist uns noch gänzlich unbekannt. Wir wissen nur, dass sie ternäre, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Verbindungen sind, ohne jedoch diese näheren Bestandtheile zu kennen.

Von grösstem Interesse ist das Verhältniss, in welchem sich mehrere, ja vielleicht alle Farbstoffe zu ursprünglichen, mit ihnen in nächster Beziehung stehenden farblosen Substanzen, Chromogenen (siehe S. 303) befinden. Diese Chromogene sind die primären, in den Pflanzen vorkommenden Körper und aus ihnen bilden sich erst durch verschiedene Zersetzungen die eigentlichen Farbstoffe als secundäre Producte. Wir können hierbei beobachten,

1. dass das Chromogen durch Einwirkung von Ammoniak und atmosphärischer Luft in einen stickstoffhaltigen Farbstoff übergeführt wird. Durch eine solche Umwandlung entsteht aus dem Chromogen Phloridzin der stickstoffhaltige Farbstoff Phloridzeïn und aus dem Chromogen Orcin der stickstoffhaltige Farbstoff Orceïn.

2. dass das Chromogen durch Einwirkung von Ammoniak und atmosphärischer Luft zu einem stickstofffreien Farbstoffe oxydirt wird. Durch eine solche Einwirkung wird das Chromogen Haematoxylin in den stickstofffreien Farbstoff Haemateïn verwandelt; aus dem farblosen Brasilin entsteht die rothe Brasilinsäure u. s. w.

3. dass das Chromogen durch Gährungserreger oder durch Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren zu einem Farbstoffe und zu Zucker zerfällt. In dieser Weise zersetzt sich besonders das farblose Rubian unter Mitwirkung verdünnter Säuren in der Wärme zu dem rothen Alizarin und zu Traubenzucker.

Von den meisten Farbstoffen sind jedoch die ihnen zugehörenden Chromogene noch nicht bekannt und es ist überhaupt durchaus noch nicht entschieden, ob jeder Farbstoff ein entsprechendes Chromogen haben wird.

Rochleder hat es in der neuesten Zeit wahrscheinlich gemacht, dass farbstoffhaltige Pflanzen, welche der gleichen natürlichen Pflanzenfamilie angehören, auch gleiche oder analoge Farbstoffe besitzen; so ist der Farbstoff der Krappwurzel identisch mit dem Farbstoffe der *Morinda citrifolia*, welche beide Pflanzen in die Familie der *Rubiaceen* gehören. Ueberraschend sind ferner die Verhältnisse, welche wir zwischen den Farbstoffen der Flechten (siehe Anhang zu den Farbstoffen) wahrnehmen.

Die **Anwendung** der Farbstoffe zum Färben der Zeuge ist eine ausserordentlich wichtige. Sie beruht auf der Eigenschaft, welche die organische Faser mit der feinporigen Holzkohle gemein hat, die Farbstoffe oder ihre Verbindungen mit den Basen so begierig auf ihre Oberfläche niederzuschlagen, dass sie auf derselben haften bleiben und sich nur durch chemische Lösungsmittel wieder davon entfernen lassen. Je grösser diese Adhäsion der organischen Faser, welche pflanzlichen (Lein, Hanf) oder thierischen (Wolle, Seide) Ursprung haben kann, zu den Farbstoffen ist, desto dauerhafter ist auch die Farbe, doch kann diese Anziehung nur dann beobachtet werden, wenn die organische Faser von den andern ihr anhängenden Stoffen, besonders von den ihr anhängenden fettigen und färbenden Substanzen, erst durch Bleichen und Waschen befreit, gereinigt worden ist.

Einige Farbstoffe, wie z. B. die Carthaminsäure, werden schon auf die organische Faser niedergeschlagen, wenn man diese in ihre wässerige Lösung eintaucht und in diesem Falle werden sie substantive Farbstoffe genannt, zum Unterschiede von den sogenannten adjectiven Farbstoffen, welche nur durch Vermittlung eines dritten und zwar eines basischen Körpers aus ihren Auflösungen gefällt und in dem

Momente, wo sie sich mit der Basis vereinigen, in dieser Verbindung von der Faser festgehalten werden. Die meisten Farbstoffe sind adjective und die Mittel, durch welche sie auf die Fasern niedergeschlagen werden, nennt man Beizmittel, *mordants*. Die gewöhnlichsten Beizmittel sind der Alaun und das Zinnsalz. Diese zwei Salze erleiden durch die organische Faser eine theilweise Zersetzung, indem sie als basische Salze auf dieselbe gefällt werden, während in der Lösung ein Theil der Säure zurückbleibt. Die mit diesen basischen Salzen behafteten, aus organischen Fasern bestehenden gebeizten Stoffe fällen nun die adjectiven Farbstoffe, wenn sie in die Lösung derselben eingetaucht werden, indem das basische Salz sich mit dem Farbstoffe vereinigt zu einer Lackfarbe, welche fest auf dem Zeuge haften bleibt, ja selbst tief in die Poren der einzelnen Fasern eindringt und dadurch dem Zeuge, sowie jeder einzelnen Faser desselben, die ihr eigenthümliche Färbung ertheilt.

Das Princip des Färbens beruht daher hauptsächlich darauf, dass man den zu färbenden Stoff erst durch das Beizen innig mit einer Basis oder einem basischen Salze vereinigt und ihn dann in die Lösung des Farbstoffes eintaucht, welcher hierbei in dem Momente, wo er aus dem löslichen Zustande in die unlösliche Verbindung mit der auf dem Zeuge haftenden Basis übergeht, in die nächste Berührung mit den organischen Fasern des Zeuges kommt und dann von diesen festgehalten wird.

1. Krappfarbstoffsäuren.

Die Färberröthe, *Rubia tinctorum L.*, ist eine perennirende aus dem Oriente herstammende Pflanze, die jetzt häufig im südlichen Frankreich, in den Rheingegenden, in Holland u. s. w. angebaut wird. Ihre Wurzel kriecht tief in die Erde hinein, ist mit gänsekieldicken, blutrothen, langen Aesten und mit vielen zarten Fasern versehen. Sie wird von der drei- bis sechsjährigen Pflanze gesammelt, durch Klopfen von den erdigen Theilen und den kleinen Fasern befreit, getrocknet und kommt dann als **Krapp**, theils ganz, theils klein zerhackt oder mehr oder weniger fein gemahlen, in den Handel. Der sogenannte Alizari ist die Wurzel des in der Levante gebauten Krapps und wird allen andern in den Handel kommenden

Sorten vorgezogen. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung, besonders zur Türkischrothfärberei und ist deshalb wohl eines der wichtigsten Farbmaterialien. Von grosser Wichtigkeit ist nun auch die Krappwurzel für die theoretische Chemie, da sie, wie besonders die neueren Untersuchungen ergeben, mehrere eigenthümliche Bestandtheile enthält. Besonders in den letzteren Jahren haben sich ausgezeichnete Chemiker mit der Untersuchung der Krappwurzel beschäftigt, sind aber zu sehr abweichenden Resultaten gelangt, die jedoch durch die Untersuchungen der neuesten Zeit ihrer bestimmten Entscheidung entgegengekommen sind. Die Krappwurzel enthält nämlich nach den neuesten Forschungen folgende Bestandtheile:

1. Rubian (*Schunck*) oder Ruberythrinsäure (*Rochleder*). Diese Substanz ist der wichtigste Bestandtheil der Krappwurzel, indem sie durch verschiedenartige Zersetzungen in die Körper:

Alizarin
Purpurin
Verantin
Rubiretin
Rubiantin
Zucker,

welche man früher als ursprüngliche Bestandtheile der Krappwurzel betrachtet hatte, zerfällt.

2. Chlorogenin (*Schunck*) oder Rubichlorsäure (*Rochleder*), eine zu den Gerbsäuren (siehe S. 297) gehörende, auch in dem Kraute der Färberröthe und in vielen andern, zu der Familie der *Rubiaceen* gehörenden Pflanzen vorkommende Substanz.

3. Citronsäure.

4. Pectinsäure.

5. Weiches Fett.

6. Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Von diesen Bestandtheilen ist hier zu erwähnen das

Rubian = $C^{56}H^{34}O^{30}$ (*Schunck*) oder **Ruberythrinsäure** = $C^{56}H^{31}O^{31}$ (*Rochleder*).

Vorkommen und Darstellung: Das Rubian ist also der Hauptbestandtheil der Krappwurzel und wir daus dieser, nebst dem ihm hartnäckig anhängenden Chlorogenin, nach *Schunck*

schon durch kaltes Wasser ausgezogen zu einer intensiv gelb gefärbten, bitter schmeckenden Flüssigkeit. Nach *Schunck* übergiesst man zu seiner Darstellung guten Avignon-Krapp auf einem Seihtuche mit heissem Wasser (4 engl. Quart auf je 1 Pfund Krapp), setzt zu der noch heissen gelblich-braunen Flüssigkeit Knochenkohle (auf je 1 Pfund Krapp eine Unze Kohle), filtrirt und wäscht die gesammelte Kohle so lange mit kaltem Wasser aus, bis sich das ablaufende Wasser beim Kochen mit Salzsäure nicht mehr grün färbt. Dann zieht man die Kohle mehrmals mit siedendem Alkohol aus, filtrirt heiss, dampft den Alkohol ab, behandelt den Rückstand zur Entfernung alles Chlorogenins noch einige Male mit Knochenkohle, die schon einmal zur Abscheidung des Rubians benutzt worden war und dann nur noch Rubian aufnimmt, auf ganz dieselbe Weise und erhält dann nach dem Ausziehen der Kohle mit siedendem Alkohol und dem Eindampfen der alkoholischen Lösung das reine Rubian. Es beruht diese Methode der Darstellung also auf der merkwürdigen Eigenschaft dieses Körpers, der vieler poröser Körper, z. B. von frisch gefälltem Schwefelblei und besonders von Knochenkohle aus seiner wässerigen Auflösung gefällt zu werden.

Rochleder stellt die Ruberythrinsäure dar durch Eintragen der zerschnittenen Krappwurzel in siedendes Wasser und durch Fällen des erhaltenen rothgelben Auszuges mit einfach essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein violetter Niederschlag entsteht, der nur Spuren der Ruberythrinsäure enthält; aus der hiervon abfiltrirten gelben Flüssigkeit wird nun die Ruberythrinsäure nebst Rubichlorsäure durch dreifach basisch essigsaures Bleioxyd in Verbindung mit Bleioxyd als röthlich gefärbter Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Rubichlorsäure grösstentheils in der Lösung bleibt, während das niederfallende Schwefelblei die Ruberythrinsäure mit fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun mit Alkohol ausgekocht, welcher dem Schwefelblei die Ruberythrinsäure, verunreinigt mit etwas Rubichlorsäure, entzieht. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade concentrirt, mit Wasser verdünnt und nur mit soviel Barytwasser versetzt, bis ein weisser Niederschlag entsteht. Nachdem sie von diesem getrennt ist, wird durch mehr Barytwasser ruberythrinsaurer Baryt in dunkelkirschrothen

Flocken gefällt. Dieser wird in Essigsäure gelöst und nachdem die Lösung durch Ammoniak beinahe neutralisirt worden ist, setzt man dreifach basisch essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch ein zinnoberrother Niederschlag von ruberythrinsaurem Bleioxyd entsteht, der, nachdem er mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschsen worden, in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird nebst dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt, siedend heiss filtrirt und aus derselben beim Erkalten die reine Ruberythrinsäure gewonnen.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Da kein Zweifel mehr bestehen kann, dass das Rubian von *Schunck* und die Ruberythrinsäure von *Rochleder* ein und dieselbe Substanz sein müssen, so hat jedenfalls *Rochleder* diesen Körper in einem viel reineren Zustande dargestellt und wir betrachten die Angaben des Letzteren, sowie auch seine Formel $= C^{56}H^{31}O^{31}$ für die richtigen. Nach *Schunck* ist das Rubian eine harte, trockene, brüchige, glänzende, unkrystallinische, itensiv bitter schmeckende Masse. Nach *Rochleder* krystallisirt es in schönen seidenglänzenden gelben Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether dagegen leicht auflöslich sind zu gelben Flüssigkeiten. Die wässerige Lösung giebt beim Vermischen mit Alaunlösung und Fällen mit Ammoniak einen schönen zinnoberrothen Lack. Mit den Metalloxyden kann es sich vereinigen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Rubian ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen in einer Glasröhre beginnt es sich bei 130° zu zersetzen, und indem es bei 104° erst schmilzt und dann Wasser verliert, entwickelt es kratzende orangefarbene Dämpfe von Alizarin. Wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit Flamme.

Die wichtigste Zersetzung erleidet das Rubian beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien, doch sind auch hier die Angaben von *Schunck* und *Rochleder* wieder sehr abweichend und stimmen nur darin überein, dass hauptsächlich eine Zersetzung zu Alizarin und Zucker eintritt. Bei Zugrundelegung der von *Rochleder* für das Rubian festgesetzten Formel ist diese Zersetzung leicht einzusehen; denn

2 Aeq. Rubian	$= C^{112}H^{62}O^{62}$	zerfallen in
5 Aeq. Alizarin	$= C^{100}H^{50}O^{50}$	und in
1 Aeq. Traubenzucker	$= C^{12}H^{12}O^{12}$.	

Nach *Schunck* entstehen neben dem Alizarin (vielleicht durch Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft) noch andere Producte. Als Zersetzungsproducte des Rubians durch Säuren und Alkalien hat man bis jetzt folgende unterschieden:

1) **Alizarin, Lizarinsäure** = $C^{20}H^{10}O^{10}$ = $C^{20}H^{6}O^{6}$ + 4 aq. (nach *Schunck* = $C^{14}H^{5}O^{4}$ + 3 aq., nach *Debus* = $C^{30}H^{10}O^{9}$).

Das Alizarin ist in der frischen Krappwurzel nicht, dagegen in älterer, wo es sich durch Einwirkung der Luft auf das Rubian gebildet hat, in ziemlicher Menge enthalten. Es kann ganz rein dargestellt werden, wenn man reines Rubian mit Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt. Wird eine wässerige Auflösung von Rubian mit Salzsäure vermischt und erwärmt, so tritt erst Trübung ein, dann scheidet sich eine Gallerte aus, welche sich bald zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht, während in der Auflösung Zucker bleibt. Behandelt man Rubian mit wässerigen Alkalien, so löst es sich in diesen mit blutrother Farbe. Wird diese Lösung erhitzt, so färbt sie sich plötzlich prachtvoll purpurroth, indem auch durch das Alkali eine Zersetzung des Rubians in Alizarin und Zucker eintritt.

Das Alizarin lässt sich nach *Strecker* und *Wolff* sogleich aus dem Krapp am besten auf die Weise darstellen, dass man Krapp mit Wasser auskocht, den erhaltenen Auszug mit Schwefelsäure fällt, den ausgewaschenen Niederschlag noch feucht mit einer concentrirten Lösung von Thonerde in Salzsäure kocht, die erhaltene Lösung, welche die Farbstoffe enthält, vom Ungelösten abfiltrirt und dann mit Salzsäure versetzt, wodurch ein feuerrother Niederschlag entsteht. Dieser wird in Alkohol oder verdünntem Ammoniak gelöst und mit frisch gefälltem Thonerdehydrat digerirt, welches die Farbstoffe aufnimmt. Die erhaltene Thonerdeverbindung wird endlich so oft mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht, als sich diese von dem Purpurin (siehe dieses), welches sie auflöst, noch dunkelroth färbt. Der Rückstand besteht dann aus lizarinsaurer Thonerde, verunreinigt durch einige Harze, von welchen er durch Auskochen mit Aether befreit wird. Dann zersetzt man ihn in der Wärme durch Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene Alizarin, wäscht es aus und reinigt es noch vollkommen durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Auch *Schunck* hat eine Methode zur Darstellung des reinen Alizarins unmittelbar aus der Krappwurzel mitgetheilt, welche jedoch nicht einfacher als diese ist. Ein unreines Alizarin findet sich in dem Handel als **Garancin**. Es wird dadurch gewonnen, dass man die Krappwurzel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Rubian in Alizarin und Zucker zersetzt wird; die erhaltene rothe Masse wird dann mit Wasser ausgewaschen und stellt getrocknet das Garancin dar.

Im wasserhaltigen Zustande ($C^{20}H^{10}O^{10}$) krystallisirt das Alizarin in Schüppchen, welche dem Mussivgolde gleichen. Im wasserfreien bei 120° getrockneten Zustande ($C^{20}H^{6}O^{6}$) bildet es gelbrothe bis rothe durchsichtige prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ist es nicht, in siedendem mit tief gelber Farbe auflöslich, ebenso in Alkohol und Aether. Von reinem Kali wird es mit einer tief und intensiv prachtvoll purpurrothen Farbe, die aber bei darauffallendem Lichte rein blau, bei grosser Verdünnung violett erscheint, von Ammoniak und kohlensauren Alkalien dagegen mit einer der Orseille ähnlichen Farbe aufgelöst. In einer Auflösung von Alaun ist es selbst in der Siedhitze wenig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung mit blutrother Farbe

und fällt bei Verdünnung mit Wasser wieder nieder. In höherer Temperatur schmilzt es und bei Zutritt der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Bei abgehaltener Luft sorgfältig erhitzt, sublimirt es bei 215°, ohne sich zu zersetzen. Zu den Basen besitzt es eine ziemliche Verwandtschaft, daher der Name Lizarinsäure nicht ganz unpassend ist. Es bildet nur basische roth gefärbte Salze. Das Alizarin zeigt einen auffallenden Zusammenhang mit der Chlornaphtalinsäure = $C^{20}H^5ClO^6$ (siehe diese). Es ist die zum Färben brauchbare Substanz des Krapps. Wird das Alizarin mit Salpetersäure von 1, 2 spec. Gewicht behandelt, so wird es in Oxalsäure und in Phtalsäure (siehe diese) umgewandelt.

2) **Purpurin, Oxylizarinsäure** = $C^{18}H^6O^6 + HO$. Das Purpurin findet sich wie das Alizarin nicht in der frischen Krappwurzel, dagegen entsteht es nebst dem Alizarin bei der Behandlung des Krapps mit Säuren und wie die neuesten Untersuchungen schliessen lassen, ist es ein weiteres Zersetzungsproduct des Alizarins selbst. (*Schunck* behauptet, dass das Purpurin ein blosses Gemenge von Alizarin und Verantin [siehe unten] sei, doch ist diese Behauptung von *Debus* mit Bestimmtheit widerlegt worden). Das Purpurin bildet sich auf Kosten des Rubians unter gleichzeitiger Bildung von Weingeist und einer flüchtigen Säure, wenn man Krapp bei abgehaltener Luft mit Hefe und Wasser an einem warmen Orte gähren lässt. Der gegohrene mit Wasser ausgewaschene Krapp wird dann mit einer concentrirten Alaunlösung gekocht, wobei eine schöne hochrothe, bei auffallendem Lichte gelbgefärbte Flüssigkeit entsteht, welche das bei der Gährung entstandene Purpurin enthält. Die Alaunlösung wird nach dem Erkalten mit Schwefelsäure gefällt, die ausgeschiedenen rothen Flocken von Purpurin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von anhängender Thonerde befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt.

Das Purpurin krystallisirt aus schwachem Alkohol in feinen, weichen, orangefarbenen Nadeln, welche = $C^{18}H^6O^6 + HO$ sind, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und sich roth färben. Aus concentrirtem Alkohol krystallisirt es wasserfrei = $C^{18}H^6O^6$ in rothen oder rothgelben Nadeln, welche beim Erhitzen zu einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu langen concentrisch vereinigten Nadeln von der Farbe des rothen Blutlaugensalzes erstarrt. Das Purpurin löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelsäure mit rother Farbe und besonders unterscheidet es sich von dem Alizarin durch seine Löslichkeit in Alaunlösung. In Kali löst es sich mit kirschrother Farbe und die Lösung erscheint bei auffallendem Lichte nicht blau. Das Purpurin färbt, nach *Wolff* und *Strecker*, mit Thonerde gebeiztes Zeug sehr schön hochroth, während das Alizarin dasselbe mehr bläulichroth färbt und daher ist es zur Türkischroth-Färberei vortheilhafter, den Krapp erst zur Bildung von Purpurin gähren zu lassen, da jedenfalls das Purpurin hierbei eine wichtigere Rolle spielt, als das blosse Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt zerfällt das Purpurin gleich dem Alizarin zu Phtalsäure und Oxalsäure.

3) **Verantin** = $C^{14}H^5O^5$ ist nur von *Schunck* bei der Einwir-

kung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Rubian neben dem Alizarin erhalten worden. Es ist ein röthlichbraunes, in der Hitze sich zersetzendes, in Wasser kaum, in siedendem Alkohol leicht, in Alkalien mit braunrother Farbe lösliches Pulver.

4) **Rubiretin** = $C^{14}H^{6}O^{4}$ ist ebenfalls nach *Schunck* ein Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rubian und erscheint als harzige, braune, undurchsichtige, in Wasser und Alkohol kaum, in Alkalien und Schwefelsäure mit brauner Farbe lösliche Masse.

5) **Rubianin** = $C^{28}H^{17}O^{13}$ (?) erscheint in citronengelben, seidenartig glänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln und bildet sich nach *Schunck* ebenfalls bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Rubian. In siedenden Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron und wässerigem Ammoniak ist es mit blutrother Farbe löslich, fällt aber beim Erkalten der Lösungen wieder unverändert nieder. Früher hatte *Schunck* als Bestandtheil der Krappwurzel einen Farbstoff, das Rubiacin beschrieben, welches in seinen Haupteigenschaften mit dem Rubianin übereinstimmt, doch nicht identisch damit sein soll, indem es besonders dadurch ausgezeichnet sei, dass es beim Kochen mit einer Lösung von Eisensesquichlorid ($Fe^{2}Cl^{3}$) in eine eigenthümliche citrongelbe Säure, die Rubiacinsäure übergehe, was mit dem Rubianin nicht der Fall ist.

6) **Krapp-Zucker.** Der zweite Haupttheil, in welchen das Rubian bei seiner Zersetzung durch Säuren oder Alkalien zerfällt, ist also der Zucker und wie schon oben S. 311 bemerkt, beruht die reine Zersetzung des Rubians auf einem blossen Zerfallen desselben in Alizarin und Zucker. Die anderen Substanzen, das Purpurin, Verantin, Rubiretin und Rubianin, welche die verschiedenen Chemiker noch neben dem Alizarin beobachtet haben, sind jedenfalls weitere Zersetzungsproducte des erst entstandenen Alizarins. Der Zucker, der sich hierbei ausscheidet, soll unkrystallinisch sein, etwas süsslich und bitter schmecken, aus der alkalischen Auflösung von Kupferoxyd, rothes Kupferoxydal ausscheiden und durch Hefe eine weingeistige Gährung erleiden. (Die allgemeinen Eigenschaften der Zuckerarten siehe unten.)

2. Morindin = $C^{56}H^{31}O^{31}$.

Morinda citrifolia, ein in Ostindien wachsender, zu der Familie der *Rubiaceen* gehörender Baum, enthält in seiner Wurzelrinde einen schönen rothen Farbstoff, *Sooranjee* genannt. *Anderson* hat diesen Körper aus der Wurzelrinde durch Ausziehen mit kochendem Alkohol rein in kleinen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln ausgeschieden und Morindin genannt. Wird das Morindin bei abgehaltener Luft erhitzt, so schmilzt es und entwickelt unter Aufkochen orangefarbene Dämpfe eines neuen, sich zu rothen Nadeln condensirenden Körpers, des **Morindons.** In der neue-

sten Zeit hat *Rochleder* nachgewiesen, dass das Morindin vollkommen identisch mit der Ruberythrinsäure (S. 307) und das Morindon indentisch mit dem Alizarin ist und derselbe findet darin einen neuen Anhaltepunkt, dass wirklich Pflanzen, die ein und derselben Planzenfamilie angehören, auch chemisch gleiche Substanzen erzeugen.

3. Rutinsäure $= C^{12}H^{8}O^{8} + aq.$

Diese Farbstoffsäure wurde zuerst von *Weiss* und von *Kümmel* aus dem Kraute von *Ruta graveolens* dargestellt und ist nicht zu verwechseln mit der aus dem Rautenöle dargestellten, ebenfalls Rutinsäure genannten Caprinsäure (siehe S. 190). In neuerer Zeit fand *Rochleder* die Rutinsäure in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa*, in den bekannten Kappern und in der neuesten Zeit entdeckte *W. Stein* diese Säure in einem neuen Farbmaterial, welches unter dem Namen „chinesische Gelbbeeren" in den Handel kommt. Nach *Stein* sind diese sogenannten chinesischen Gelbbeeren keine Beeren, sondern ein Gemengsel von dünnen, von der Rinde meist entblössten Stengeln und Blüthenstielen und von unaufgeschlossenen Blüthen, deren Mutterpflanze wahrscheinlich eine strauchartige *Papilionacee* ist. Um die Rutinsäure daraus darzustellen, zieht man die Gelbbeeren mit kochendem Wasser aus, erhält dann beim Erkalten die unreine Rutinsäure, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren noch gereinigt werden muss. Die Gelbbeeren enthalten etwa 20 Procente dieser Säure. Sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich am leichtesten in siedendem Alkohol, ist körnig krystallinisch, blassgelb, wird beim Erhitzen dunkler gelb, schmilzt, färbt sich braun gleich dickflüssigem Schwefel, bläht sich auf und verbrennt an der Luft unter Verbreitung eines auffallenden Geruches nach brennendem Zucker. Bei der trockenen Destillation bildet sich ein aus einer öligen Flüssigkeit und gelblichen Körnchen bestehendes Sublimat. In verdünnten Alkalien löst sich die Rutinsäure mit goldgelber, in concentrirten mit braunrother Farbe; auch in Salzsäure und Schwefelsäure ist sie mit hochgelber Farbe löslich. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen schönen chromgelben Niederschlag. Wird sie unter Mitwirkung von Alkalien der Luft

ausgesetzt, so zersetzt sie sich vollständig und die Lösung färbt sich, unter Absorption von Sauerstoff, braun. Ihre Krystalle sind = $C^{12}H^{8}O^{8}$ + aq. Bei 100° geht aber das eine Aequivalent Wasser fort und es bleibt $C^{12}H^{8}O^{8}$ übrig und in Verbindung mit den Basen ist die Säure = $C^{12}H^{6}O^{6}$. — *Stein* vermuthet, dass die Säure sich in sehr vielen andern Pflanzen finde und dass sie in einem nahen Zusammenhange mit den sogenannten Kohlenhydraten (Zucker, Stärke etc.) stehe. Als Farbmaterial besitzt sie jedoch keine Vorzüge. — Die Rutinsäure scheint vollkommen identisch zu sein mit dem im Safflor vorkommenden Safflorgelb (siehe dieses).

4. Carminsäure = $C^{28}H^{14}O^{16}$.

Vorkommen und Bildung: Sie ist ein Product der Lebensthätigkeit einiger kleinen, in die Familie der *Gallinsecta* und in die Thiergattung *Coccus, Schildlaus* gehörenden Insecten. In grösster Menge wird sie in den ungeflügelten Weibchen von *Coccus Cacti*, der Kaktus-Schildlaus, gefunden. Dieses Insect lebt auf verschiedenen Kaktusarten, sein ursprüngliches Vaterland ist Mexiko, doch wird es jetzt auch ausserhalb Amerika, besonders in Spanien gezogen. Nach *Warren de la Rue* ist die Kaktus-Schildlaus mit einem weissen Staube bedeckt, der auch auf den nächstliegenden Theilen des Kaktusblattes, auf dem sie sich befindet, bemerkbar ist. Dieser Staub erscheint unter dem Microscop als weisse gekrümmte Cylinder von gleichmässigem Durchmesser und scheint das Excrement des Insectes zu sein. Macht man einen Einschnitt in das Insect, so fliesst eine purpurrothe Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in kleinen Kernchen, die um einen grösseren farblosen Kern herum liegen, enthält. Die Kaktus-Schildlaus wird in den Gegenden, wo man sich mit ihrer Zucht beschäftigt, 3 Mal des Jahres eingesammelt, in siedendem Wasser getödtet, getrocknet und bildet dann das wichtige Farbmaterial, die **Cochenille.** Die Carminsäure wird auch in dem Weibchen von *Coccus Ilicis*, doch in geringer Menge gefunden. Dieses Insect lebt besonders in den Ländern des südlichen Europa auf *Quercus coccifera*, wird ebenfalls eingesammelt und als *grana Kermes*, **Kermesbeeren** in den Handel gebracht. Auch *Coccus Lacca*, ein in Ostindien be-

sonders auf Feigenbäumen lebendes Insect, enthält etwas Carminsäure und giebt die Veranlassung zur Bildung des Schellacks und des als Farbmaterial bekannten Lacc-Lacc. Künstlich glaubt *Wagner* die Carminsäure gewonnen zu haben, indem er die von ihm entdeckte Rufimopinsäure (siehe S. 296) für identisch mit der in der Cochenille enthaltenen Carminsäure hält.

Darstellung: Die Carminsäure wird nach *Warren de la Rue* im reinen Zustande aus der Cochenille auf die Weise gewonnen, dass man zerriebene Cochenille etwa 20 Minuten mit dem 40fachen Gewicht Wasser auskocht, den erhaltenen filtrirten Auszug mit einer Auflösung von, mit Essigsäure angesäuertem Bleizucker (auf 6 Thl. Salz 1 Thl. Essigsäure) versetzt, den erhaltenen mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von carminsaurem Bleioxyd in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die von dem gefällten Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Carminsäure wieder wie oben durch essigsaures Bleioxyd fällt und denselben Process mehrmals wiederholt. Zuletzt wird die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Carminsäure zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand in siedendem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung zur Abscheidung von Phosphorsäure mit unzersetztem carminsaurem Bleioxyd digerirt. Endlich vermischt man die Lösung mit Aether, um etwas stickstoffhaltige Substanz auszuscheiden und erhält dann nach dem Eindampfen die reine Carminsäure.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Carminsäure ist purpurbraun, durchscheinend, giebt beim Zerreiben ein schönes rothes Pulver. In Aether ist sie schwer, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse auflöslich; der wässerigen Lösung ertheilt sie eine schwach saure Reaction. Sie zersetzt sich schon bei 136°. Mit den Alkalien und Metalloxyden bildet sie sehr schöne purpurrothe Verbindungen; setzt man zu ihrer Auflösung eine Lösung von Alaun und dann etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein prachtvoll carminrother Niederschlag; eine ähnliche Reaction zeigt sich auch bei Zusatz von Zinnsalz.

Anwendung: Die Carminsäure ist der Stoff, welchem die Cochenille ihre färbenden Eigenschaften verdankt; sie ist wohl der schönste rothe Farbstoff, dient daher zum Färben von Wolle und Seide, in der Malerei u. s. w. Aus der Cochenille

stellt man sich besonders den **Carmin** und **Carminlack** dar, welche Substanzen hauptsächlich Verbindungen der Carminsäure mit Thonerde und etwas Zinnoxyd sind und welche auch den Hauptbestandtheil der rothen Schminke bilden. Die Cochenille ist auch als medicinisch wirksames, besonders als harntreibendes Mittel schon zuweilen in Anwendung gekommen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Trägt man 1 Thl. Carminsäure in 6—7 Theile Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht ein und erhitzt, bis sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entwickeln; so erhält man nach längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit Krystalle, welche theils Oxalsäure, theils eine neue Säure, die **Nitrococcussäure** $= C^{16}H^5N^3O^{18} = 2HO + C^{16}H^3N^3O^{16}$ sind. Die Krystalle werden gelöst, mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, wobei sich oxalsaures Bleioxyd ausscheidet und beim Verdampfen der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit die reine Säure gewonnen wird. Diese krystallisirt in gelben, rhombischen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, stark sauer reagirenden Prismen. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet mit den Basen nur in Wasser auflösliche Salze, welche beim Erhitzen detoniren.

Anhang zur Carminsäure:

Ausser Fett hat *Warren de la Rue* in der Cochenille noch eine ganz eigenthümliche, stickstoffhaltige, in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Substanz entdeckt, welche wahrscheinlich identisch mit dem von *Liebig* entdeckten Tyrosin ist (siehe dieses).

5. Anchusin, Alkannaroth $= C^{35}H^{20}O^8$.

In *Anchusa tinctoria* findet sich besonders in der Wurzel dieser Pflanze das sogenannte Anchusin, welches jedoch noch nicht genau bekannt ist und im reinsten Zustande als eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse erscheinen soll. Beim Erhitzen zersetzt es sich theilweise, doch verflüchtigt sich in violetten Dämpfen eine Substanz, die sich dann wieder zu dicken Flocken verdichtet. In Wasser ist es nicht, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether mit carmoisinrother Farbe löslich. Durch Alkalien wird seine weingeistige Lösung blau gefärbt, durch Zinnchlorid violett. Wird der weingeistige Auszug der Anchusawurzel einige Zeit zum Sieden erhitzt, so zerfällt das darin enthaltene Anchusin unter Entwicklung von Kohlensäure und nach dem Eindampfen bleibt ein schwarz-

grüner Rückstand, aus welchem Aether eine grüne Substanz, das sogenannte **Alkannagrün** = $C^{34}H^{22}O^{8}$ aufnimmt.

6. Santalsäure, Santalin = $HO, C^{30}H^{13}O^{9}$.

Der besonders auf Ceylon wachsende, zu der Familie der *Papilionaceen* gehörende grosse Baum *Pterocarpus santalinus* hat ein blutrothes, mit einer schwärzlichen Rinde bedecktes, schwach aromatisch riechendes, adstringirend schmeckendes, festes, splittrig brechendes Holz, welches in grossen viereckigen balkenartigen Blöcken als Santel oder Sandelholz in den Handel kommt und zum Färben benutzt wird. Dieses Holz enthält nach *Meier* als Hauptbestandtheil eine sauer reagirende Farbsäure, die Santalsäure. Dieselbe gewinnt man durch Auskochen des geraspelten Holzes mit Aether oder Alkohol; der Auszug wird eingedampft, der Rückstand erst mit Wasser ausgekocht, dann wieder in Alkohol aufgelöst, die alkoholische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und aus derselben durch Zusatz von Wasser die Santalsäure gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man endlich die Santalsäure als rothes krystallinisches Pulver. Bei 104° schmilzt sie, in höherer Temperatur zersetzt sie sich. Sie löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht mit blutrother Farbe in Alkohol, mit gelber in Aether, ebenso auch in warmer Essigsäure und kalter concentrirter Schwefelsäure. In den Alkalien ist sie mit dunkelvioletter Farbe löslich und mit den übrigen Metalloxyden bildet sie schöne violett gefärbte Salze.

Ausser der Santalsäure hat *Meier* als Bestandtheil des Sandelholzes noch mehrere andere krystallinische Substanzen: Santaloxyd, Santalid, Santalidid, Santaloid und Santaloidid beschrieben, welche aber von andern Chemikern nicht dargestellt werden konnten.

7. Brasilinsäure, Brasilin = $C^{36}H^{14}O^{14}$.

Mehrere in den Tropenländern wachsende, der Familie der *Leguminosen* angehörende Bäume der Gattung *Caesalpinia*, besonders *Caesalpinia brasiliensis, C. bahamensis, C.*

crista u. s. w., haben ein gelblichrothes oder mehr gelbes Holz, welches eines der wichtigsten Farbmaterialien ist und unter dem Namen Fernambuckholz oder Brasilienholz in den Handel kommt. Dieses Holz ist geruchlos, schmeckt beim Kauen süsslich, ist fest, feinfaserig und kommt gewöhnlich in armdicken Stücken nach Europa. Als wichtigsten Bestandtheil soll es nach *Preisser* eine farblose, krystallinische, süsslich schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Subsanz, das farblose Brasilin $= C^{36}H^{14}O^{12}$ enthalten. Dieses werde durch Ammoniak augenblicklich prachtvoll purpurroth gefärbt und gehe beim Kochen seiner wässerigen Auflösung an der Luft unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in den eigentlichen Farbstoff, die Brasilinsäure $= C^{36}H^{14}O^{14}$ über. Diese wird nach *Chevreul* durch Auskochen des geraspelten Holzes mit Wasser und Eindampfen des Auszuges bis zur Trockenheit gewonnen. Der trockene Rückstand wird zur Reinigung wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleioxyd geschüttelt, filtrirt und wieder eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, aus der alkoholischen Lösung durch Leim der Gerbstoff gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man die reine Brasilinsäure in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe löslich sind. Mit den Basen giebt sie purpurfarbige Niederschläge, durch Säuren, besonders durch Phosphorsäure wird sie schön gelb gefärbt.

8. Hämatoxylin $= C^{40}H^{17}O^{15} + 8$ aq.

Der Campecheholzbaum, *Haematoxylon campechianum* ist besonders in Mexiko und auf den westindischen Inseln einheimisch. Er gehört ebenfalls der Familie der *Leguminosen* an und ist überhaupt sehr nah verwandt mit dem Brasilienholzbaume. Sein Holz kommt als Campecheholz, Blauholz, Blutholz in grossen, von der Rinde und dem Splint befreiten, äusserlich bläulich-schwarzen, innen dunkelrothen Stücken in den Handel; es schmeckt beim Kauen süsslich zusammenziehend und riecht schwach veilchenartig. Es ist ein wichtiges Farbmaterial und dient zum Blau-, Violett-,

Braun- und Schwarzfärben, sowie auch zur Bereitung schwarzer Tinte. Als wichtigsten Bestandtheil enthält das Blauholz gleich der Krappwurzel eine ursprünglich farblose Substanz, welche aber ausserordentlich leicht, besonders unter Mitwirkung von Basen, unter Abgabe von Wasserstoff an Sauerstoff der Luft in den eigentlichen Farbstoff übergeht.

Nach *Erdmann* erhält man diese farblose Substanz, welche Hämatoxylin genannt wurde, wenn man das durch Auskochen des Campecheholzes und durch Eindampfen des erhaltenen Auszuges gewonnene Blauholzextract fein pulvert, mit Quarzsand vermengt und mehrere Tage lang unter öfterem Umschütteln mit dem 6—8fachen Volumen Aether stehen lässt. Die ätherische braungelb gefärbte Lösung wird verdampft, der Rückstand mit Wasser vermischt und in einer leicht bedeckten Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das reine Hämatoxylin herauskrystallisirt. Es erscheint in rechtwinkligen Säulen oder in concentrisch vereinigten Büscheln von Krystallnadeln. Seine Krystalle sind durchsichtig, lebhaft glänzend, strohgelb gefärbt, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Bei 100° schmelzen sie unter Verlust ihres Krystallwassers und in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Durch das Sonnenlicht werden sie geröthet.

In Kali löst sich das Hämatoxylin erst zu einer blauen Flüssigkeit auf, welche aber bald purpurroth und zuletzt blau wird; auch mit den Metalloxyden giebt das Hämatoxylin Verbindungen, die sich bei Zutritt der Luft dunkelblau oder grünlich-blau färben.

Löst man Hämatoxylin in etwas überschüssigem Ammoniak auf und lässt man die erhaltene Lösung in einer flachen Schale mehrere Tage an der Luft stehen, so bilden sich kleine, sehr beständige, violette, in Wasser mit intensiv purpurrother Farbe lösliche Krystalle, welche die Verbindung einer neuen Substanz mit Ammoniak, das sogenannte **Hämateïn-Ammoniak** $= 2(H^3N,\widehat{HO}) + C^{40}H^{14}O^{15}$ sind. Die wässerige Lösung dieser Krystalle giebt mit den meisten Metalloxydlösungen blau-violette Niederschläge; wird sie mit Essigsäure versetzt, so entsteht ein voluminöser rothbrauner Niederschlag von reinem **Hämateïn** $= HO, C^{40}H^{14}O^{15}$, der zu einer mit röthlicher Farbe durchscheinenden, bei auffallendem Lichte

dunkelgrünen, metallisch-glänzenden Masse eintrocknet. Das Hämateïn ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und unterscheidet sich nur durch einen geringeren Wasserstoffgehalt von dem Hämatoxylin.

9. **Purreesäure, Euxanthinsäure, Euxanthin** $= C^{40}H^{16}O^{21}$.

Das **Purree** oder *Jaune indien*, welches sehr selten in faustgrossen Kugeln aus Ostindien nach Europa kömmt, ist ein gelbes Farbmaterial, dessen eigentliche Abstammung noch unbekannt ist. Es soll sich aus dem Harne der Kameele absetzen, wenn diese mit den Früchten von *Mangostoma mangifer* gefüttert worden sind.

Das Purree enthält, wie *Erdmann* und *Stenhouse* gezeigt haben, hauptsächlich eine Farbstoffsäure, die **Euxanthinsäure** oder **Purreesäure**, auch **Porrisäure**, welche man nach *Erdmann* am besten auf die Weise darstellt, dass man das fein gepulverte Purree mit Wasser auskocht, den erhaltenen viel schöner gelb gefärbten Rückstand *(Jaune indien purifié)*, welcher nun grösstentheils aus der in dem Purree enthaltenen innigen Verbindung von Purreesäure mit Magnesia besteht, durch Kochen mit Wasser, dem man portionenweise Salzsäure zusetzt, auflöst, wodurch sich beim Erkalten eine immer noch Magnesia enthaltende Purreesäure ausscheidet. Diese wird zur Reinigung in einer warmen Auflösung von überschüssigem kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, die Lösung warm filtrirt und ruhig hingestellt, wobei sich reines purreesaures Ammoniak in Krystallen ausscheidet, während in der Lösung die Magnesia bleibt. Die Krystalle werden mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak abgewaschen, dann in Wasser gelöst und in der Siedhitze mit Salzsäure vermischt, worauf sich beim Erkalten die reine Säure ausscheidet.

Die Purreesäure krystallisirt in luftbeständigen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, glänzenden, strohgelben, süsslich-bitter schmeckenden Nadeln $= HO, C^{40}H^{16}O^{21}$, welche beim Erwärmen auf 130° ihr Krystallwasser verlieren. Mit den Alkalien giebt sie leicht lösliche gelbe Salze, mit den meisten Metalloxyden dagegen unauflösliche gelatinöse gelbe Niederschläge.

Wird die Purreesäure bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet sie sich und verbrennt mit Flamme. Wird sie dagegen in einem geschlossenen Apparate vorsichtig auf 160°—180° erhitzt, so schmilzt sie und verwandelt sich in kurzer Zeit unter Entwicklung von Wasserdämpfen und Kohlensäure in das sogenannte **Euxanthon** oder **Purrenon** $C^{26}H^{8}O^{8}$, welches eine vollkommen neutrale, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung in zolllangen Nadeln sublimirbare, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol und Aether leicht lösliche, in blättrigen oder nadelförmigen gelben Krystallen krystallisirende Substanz ist. Durch Chlor wird das Euxanthon in ein gelbes pulveriges Substitutionsproduct, in das **Chloreuxanthon** = $C^{26}H^{6}Cl^{2},O^{8}$ umgewandelt. Durch Salpetersäure wird es erst in **Porphyrinsäure** = $C^{26}H^{5}N^{3}O^{19}$, dann in **Oxyporphyrinsalpetersäure** und endlich in Stryphninsalpetersäure (siehe diese) umgewandelt.

Wird die Purreesäure mit Chlorgas in Berührung gebracht, so erhält man die **Chloreuxanthinsäure** oder **Chlorporrisäure** = $C^{40}H^{14}Cl^{2},O^{21}$ in goldgelben, glänzenden, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol leicht löslichen Krystallschuppen. Ganz analog wirkt Brom.

Löst man Purreesäure in kalter concentrirter Schwefelsäure auf, so bildet sich Euxanthon und zugleich **Purreeschwefelsäure, Hamathionsäure** = $C^{14}H^{7}O^{12}+SO^{3}$, welche bis jetzt nur als saure syrupdicke Flüssigkeit bekannt ist.

Wird die Purreesäure mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich bei der Einwirkung in der Kälte die **Nitroeuxanthinsäure, Porrisalpetersäure** = $C^{40}H^{15}NO^{4},O^{21}$ als gelbe krystallinische Masse, in der Wärme die **Kokkinonsäure, Coccinsalpetersäure**, welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie scharlachrothe Salze bildet. Die Endproducte der Einwirkung der Salpetersäure in der Siedhitze sind Oxalsäure und Stryphninsalpetersäure (siehe diese).

10. Carthaminsäure, Carthamin = $C^{14}H^{8}O^{7}$ ($C^{56}H^{32}O^{28}$).

In den Blumenblättern der aus Ostindien stammenden, jetzt auch in Südeuropa cultivirten Safflorpflanze, *Carthamus tinctorius*, finden sich zwei Farbstoffe, von welchen besonders der eine, das sogenannte Carthamin, als prachtvoller rother Farbstoff ausgezeichnet ist. Die Blumenblätter werden gesammelt und kommen als **Safflor** in den Handel. Um aus denselben das Carthamin darzustellen, werden sie zuerst mit Wasser ausgewaschen, worin sich nur der gelbe Farbstoff (siehe unten) löst, dann zieht man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, durch längeres Stehen damit, bei gewöhnlicher Temperatur aus, neutralisirt die Lösung beinahe mit Essigsäure und taucht in dieselbe reine Baum-

wolle, auf welche sich das Carthamin niederschlägt. Die Baumwolle wird mit Wasser gut ausgewaschen, von derselben durch kohlensaures Natron das Carthamin wieder gelöst und dann die filtrirte Lösung mit Citronsäure versetzt, wodurch das reine Carthamin gefällt wird.

Dieses ist frisch eine schöne carmoisinrothe gallertartige Substanz. Im trockenen Zustande besitzt es dagegen einen ausgezeichneten grünen Metallglanz, wie er an den Flügeldecken mancher Insecten zu beobachten ist; es ist nicht krystallinisch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien und ertheilt den Lösungen eine prachtvolle brennendrothe Farbe; doch zersetzt es sich sehr leicht besonders unter dem Einflusse der Alkalien, sowie auch durch Einwirkung des Sonnenlichtes unter Sauerstoffabsorption und ist deshalb kein brauchbarer Farbstoff.

Ausser dem Carthamin findet sich also in dem Safflor noch ein gelber durch Wasser ausziehbarer Farbstoff, das sogenannte **Safflorgelb** $= C^{24}H^{15}O^{15}$ (in einer Bleioxydverbindung). Dieses ist noch nicht sehr genau beschrieben, scheint jedoch identisch mit der Rutinsäure ($C^{12}H^{8}O^{8}$, siehe S. 315) zu sein, soll sich besonders dadurch auszeichnen, dass es sich an der Luft in der wässerigen Lösung leicht zersetzt und dann eine braune Farbe annimmt, unter Bildung einer braunen Substanz $= C^{24}H^{12}O^{13}$.

11. Polychroit, Crocin $= C^{20}H^{13}O^{11}$ ($C^{40}H^{26}O^{22}$).

Der Safran (die Narben von *Crocus sativus*) enthält neben einem gelben, flüchtigen, sehr durchdringend aromatisch riechenden Oele, einer eigenthümlichen Säure, einer fettigen, krystallinischen, bei 48° schmelzenden Substanz und neben Traubenzucker einen ausgezeichnet orangegelben Farbstoff, den *Polychroit*, welcher nach *Quadrat* rein erhalten wird, wenn man Safran erst durch Ausziehen mit Aether von den fettigen Bestandtheilen befreit, dann mit Wasser auskocht, die erhaltene wässerige Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt und den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei mit dem Schwefelblei auch der Polychroit niederfällt. Dieser Niederschlag wird daher ausgewaschen, getrocknet und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der

alkoholische Auszug wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand nochmals in Wasser aufgelöst und durch Verdampfen dieser Lösung der reine Farbstoff gewonnen.

Der reine Polychroit ist ein morgenrothes, geruchloses, in Wasser, wässerigen Alkalien und Alkohol leicht mit gelber Farbe, in Aether schwer lösliches Pulver. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er blau, durch Salpetersäure grün und durch Salzsäure schwärzlich gefärbt. Beim Erwärmen auf 120° wird er schwärzlichbraun, auf 150° rothglänzend, auf 180° unter Aufblähen rothbraun und bei 200° zersetzt er sich vollständig. Mit den schweren Metalloxyden giebt er gelb- oder rothgefärbte Niederschläge. Wird er mit concentrirten Alkalien auf 100° erhitzt, so zersetzt er sich und es destillirt ein eigenthümlich riechender neutraler öliger Körper über.

12. Scoparin = $C^{21}H^{11}O^{10}$ ($C^{42}H^{22}O^{20}$).

In dem Kraute von *Spartium scoparium* hat *Stenhouse* neben einer flüchtigen organischen Basis (Sparteïn, siehe dieses) hauptsächlich einen krystallinischen gelben Farbstoff, das Scoparin entdeckt. Dieses wird dargestellt, indem man die Pflanze mit Wasser auskocht, das Decoct abdampft, den grünlich-braunen gallertartigen Rückstand mehrmals mit Wasser auskocht (wobei sich Chlorophyll ausscheidet), filtrirt und wieder eindampft, bis endlich das reine Scoparin erhalten wird. Dieses krystallisirt schwer in kleinen sternförmigen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht mit grünlich-gelber Farbe löslichen, neutral reagirenden, geruch- und geschmacklosen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen.

13. Gentianinsäure, Gentianin = $C^{14}H^{5}O^{5}$ ($C^{42}H^{15}O^{15}$).

In der Wurzel von *Gentiana lutea*, sowie jedenfalls auch in den Wurzeln anderer *Gentiana*-Arten, findet sich neben einem noch nicht isolirten Bitterstoff als gelber Farbstoff das sogenannte Gentianin. Dieses gewinnt man, indem man die gestossenen Wurzeln mit Aether auszieht, von der erhaltenen ätherischen Lösung den Aether abdestillirt, den Rückstand in

concentrirtem Alkohol auflöst und die alkoholische Lösung wieder eindampft, wobei sich aus dem syrupdicken Rückstande unreines Gentianin ausscheidet, das noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das reine Gentianin krystallisirt in feinen, hellgelben, vollkommen geschmacklosen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol am leichtesten, in Aether ziemlich leicht löslichen Krystallnadeln. Wird es auf 200° erhitzt, so wird es glanzlos und bräunlich und bei 300—400° sublimirt es theilweise, lässt jedoch sehr viel Kohle zurück. Mit den Alkalien, in welchen es sich mit gelber Farbe auflöst, bildet es in goldgelben Nadeln krystallisirende, alkalisch reagirende Salze. Mit Natron vereinigt es sich z. B. in folgenden Verhältnissen:

$$NaO + 2(C^{14}H^{5}O^{5}) + 8aq.$$
$$NaO + 3(C^{14}H^{5}O^{5})$$
$$NaO + 6(C^{14}H^{5}O^{5}) + aq.$$

Auch mit den andern Metalloxyden bildet es gentiansaure Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe ohne Zersetzung.

Dagegen wird das Gentianin von concentrirter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe aufgelöst und versetzt man die Lösung unter Umrühren mit Wasser, so scheidet sich ein dunkelgrünes, durch Ammoniak kirschroth werdendes Pulver ab, das **Nitrogentianin** $= C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{5} + aq.$

14. Phloridzinsäure, Phloridzin $= C^{42}H^{24}O^{20} + 4HO$.

In der Wurzelrinde von *Pyrus malus,* sowie in der Wurzelrinde der Kirsch-, Pflaumen- und Birnbäume findet sich das interessante Phloridzin, welches daraus leicht gewonnen werden kann, wenn man die frische Wurzelrinde einige Stunden lang bei 50° mit schwachem Alkohol auszieht, von dem Auszug den Alkohol abdestillirt und den Rückstand einige Zeit stehen lässt, wobei sich rohes Phloridzin ausscheidet. Dieses wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Phloridzin gereinigt.

Das Phloridzin krystallisirt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, geruchlosen, bitterlich-adstringirend schmeckenden, bei 106°

schmelzenden und bei 130° unter Verlust der Hälfte des Krystallwassers wieder fest werdenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, seidenglänzenden Nadeln oder Tafeln.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Phloridzin in der Wärme mit Säuren, besonders mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure behandelt, so zerfällt es, auch wenn die Säuren verdünnt waren, in Traubenzucker und in **Phloretin** $= C^{30}H^{14}O^{10}$. Das Phloretin krystallisirt in weissen, krystallinischen, süss schmeckenden, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Essigsäure leicht löslichen, bei 180° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, glänzenden kleinen Krystallen. Durch Salpetersäure wird es in **Nitrophloretin**, **Phloretinsäure** $= C^{30}H^{13}NO^4, O^{10}$ (?), eine flohbraune, pulverförmige, amorphe, in Alkalien lösliche Substanz übergeführt. In Alkalien ist das Phloretin ohne Zersetzung auflöslich, lässt man aber diese Lösungen bei Zutritt der Luft längere Zeit stehen, so absorbiren sie Ammoniak und es bildet sich ein orangegelber Körper.

Wird Phloridzin unter Zutritt der Luft mit wässerigem Ammoniak in Berührung gebracht, so verwandelt es sich in eine braune Substanz und in **Phloridzeïn-Ammoniak**, welches einen schwarzen Syrup bildet, aus welchem es durch Zusatz von Alkohol als blauer Körper $= H^3N + C^{42}H^{30}N^2O^{26}$ erhalten werden kann. Es ist luftbeständig, amorph, in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe löslich und von bitterem Geschmacke. Versetzt man seine wässerige Lösung mit Essigsäure, so fällt reines **Phloridzeïn** $= C^{42}H^{30}N^2O^{26}$ als amorpher, rother, harzartigglänzender, beim Erhitzen leicht zersetzbarer, in kochendem Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlöslicher Körper aus. Das Phloridzeïn bildet mit den Basen blaue Verbindungen. Wird es mit Schwefelwasserstoff oder anderen reducirenden Körpern in Berührung gebracht, so wird es dadurch augenblicklich entfärbt. Die kleinste Menge Ammoniak ertheilt feuchtem Phloridzin sogleich eine blaue Farbe.

Wird Phloridzin mit den Alkalien, z. B. mit Kali, Natron, Kalkerde u. s. w., bei abgehaltener Luft in Berührung gebracht, so bildet es mit diesen blassgelbe Lösungen und ganz bestimmte Verbindungen: phloridzinsaure Salze. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Phloridzin schon dunkel violett-roth gefärbt.

Wird Phloridzin eine halbe Stunde auf 225° erhitzt, so entweicht Wasser und es bleibt eine rothe harzartige Masse, **Rufin** $= C^{14}H^7O^5$ (siehe Zersetzungen des Salicins durch Schwefelsäure) zurück.

15. Chrysorhamnin $= C^{23}H^{11}O^{11}$.

Diese Substanz findet sich in den unreifen Beeren des Kreuzdornes (von *Rhamnus tinctoria*), welche als hellere

persische Beeren in den Handel kommen und eine olivengrüne Farbe besitzen. Sie wird aus den Beeren durch Ausziehen derselben mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung dargestellt und erscheint in schönen goldgelben, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslichen, seidenglänzenden Nadeln. Wird das Chrysorhamnin mit Wasser bei Zutritt der Luft gekocht, so löst es sich unter Sauerstoffabsorption zu einer olivengrünen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Eindampfen das **Xanthorhamnin** $= C^{23}H^{12}O^{14}$ als dunkle, extractartige, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Masse erhalten wird. Dasselbe findet sich in den reifen oder dunkleren persischen Beeren des Handels schon fertig gebildet. Sowohl das Chrysorhamnin als das Xanthorhamnin bilden mit den Basen Verbindungen.

Ausser diesen zwei Farbstoffen findet man in den Kreuzdornbeeren noch eine wenig untersuchte, krystallinische, bittere, an der Luft gelb werdende Substanz, das **Rhamnin.**

Aus den unreifen Beeren von *Rhamnus cathartica* lässt sich das als grüne Malerfarbe anwendbare Saftgrün durch Gährung des ausgepressten Saftes darstellen, welches jedoch im isolirten Zustande nicht bekannt ist.

An die Reihe der Farbstoffe und Farbstoffsäuren schliessen sich jedenfalls noch viele analoge Körper an, die aber jetzt noch zu unvollkommen bekannt sind. Eine kurze Erwähnung mögen hier nur noch folgende finden:

Der **Orleanfarbstoff** stammt von *Bixa Orellana*, einem in Westindien und Südamerika wachsenden Baume. Die Samen dieses Baumes sind von einem dunkelscharlachrothen, stark an den Fingern klebenden Teige oder Fruchtmarke eingehüllt. Dieses Fruchtmark wird auf verschiedene Weise von den Samen getrennt und kommt in kuchenförmigen Massen als **Orlean** in den Handel. In der neuesten Zeit stellt man einen sehr reinen Orlean dadurch dar, dass man die Samen 24 Stunden lang in Wasser einweicht und in einem Bottich so lange heftig bewegt, bis sie durch die gegenseitige Reibung die sie umgebende Orleanmasse verloren haben und weiss erscheinen. Dann werden durch Schlämmen die Samen entfernt, die sich absetzende Orleanmasse getrocknet und in Tafeln zerschnitten. Sie erscheint dann in trockenen, zerbrech-

lichen, aussen braunrothen, innen lebhaft orangerothen Kuchen und giebt an Kali 40 Procent eines sehr schönen, noch nicht näher untersuchten orangerothen Farbstoffes, **Orellin** ab.

Das **Plumbagin** findet sich in der Wurzel von *Plumbago europaea*, ist krystallinisch, schmeckt brennend scharf, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien, in letzteren mit kirschrother Farbe.

Das **Curcumin** findet sich in der Wurzel von *Curcuma longa*, ist ein schöner gelber Farbstoff, der sich aber sehr leicht verändert und besonders durch Alkalien und Borsäure braun wird.

Das **Luteolin** ist ein sehr schöner, dauerhafter, krystallisirbarer, ohne Zersetzung flüchtiger gelber Farbstoff, der hauptsächlich in den Blüthenspitzen der *Reseda luteola*, welche als **Wau** in den Handel gelangt, enthalten ist.

Das **Morin** ist der gelbe Farbstoff des Gelbholzes (siehe S. 297).

Das **Quercitrin** ist der gelbe Farbstoff der Quercitronrinde (siehe S. 301).

Das **Aristolochiin** ist ein gelber Farbstoff, der sich in der Wurzel von *Aristolochia clematitis* neben einem indifferenten Oele findet. Es ist gelb, reagirt sauer und kann krystallisiren.

Das **Spiraeain** ist der gelbe Farbstoff, der in den Spiraeablumen vorkommt.

Aehnliche Farbstoffe findet man in den Spargelbeeren, den Möhren u. s. w.

Anhang zu der Reihe der Farbstoffsäuren oder der stickstofffreien Farbstoffe.

Flechtensäuren und Flechtenfarbstoffe.

Die Flechtensäuren bilden zusammen eine interessante Gruppe von Körpern, welche sämmtlich Bestandtheile verschiedener, besonders den Gattungen *Roccella, Lecanora, Evernia, Gyrophora, Cladonia, Usnea, Parmelia* u. s. w. angehörender Flechten sind. Man kennt bis jetzt:

1. Erythrinsäure $= C^{40}H^{22}O^{20}$
2. Alpha-Orsellsäure . . $= C^{32}H^{14}O^{14}$
3. Beta-Orsellsäure . . $= C^{34}H^{16}O^{15}$

4. Evernsäure = $C^{34}H^{16}O^{14}$
5. Gyrophorsäure . . . = $C^{36}H^{18}O^{15}$
6. Usninsäure = $C^{38}H^{18}O^{14}$
7. Chrysophansäure . = $C^{40}H^{16}O^{12}$
8. Cetrarsäure = $C^{34}H^{16}O^{15}$.

Die **Eigenschaften** der Flechtensäuren sind besonders folgende: Die Flechtensäuren sind farblos und krystallinisch, sie sind jedoch als die Chromogene zu aus ihnen darstellbaren Farbstoffen zu betrachten (siehe Zersetzungen und Anwendung der Flechtensäuren). Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, lösen sich wenig oder nicht in Wasser, leicht in Alkohol und meistens auch in Aether. Sie werden durch Chlorkalklösung (besonders die 5 ersten Glieder dieser Reihe) schön blutroth gefärbt und nehmen in ihrer ammoniakalischen Auflösung bei längerer Berührung mit der Luft eine prachtvolle Purpurfarbe an. Mit den Basen sind sie nur schwer verbindbar als sehr schwache Säuren. Mit überschüssigen Basen behandelt, zersetzen sie sich rasch (siehe unten).

In ihren **Zersetzungen** zeigen die Flechtensäuren — besonders die sechs ersten Glieder, die Erythrinsäure, Alpha-Orsellsäure, Beta-Orsellsäure, Evernsäure, Gyrophorsäure und Usninsäure — überraschende Analogien. Werden sie mit Wasser übergossen, mit Baryt oder Kalk genau neutralisirt und die hierbei entstandene Salzlösung kurze Zeit gekocht; so zerfallen sie in zwei neue Producte, in eine neue Säure, welche bei allen dieselbe oder wenigstens eine homologe Zusammensetzung hat, und **Orsellinsäure** oder **Lecanorsäure** genannt wird, und in eine andere, bei den verschiedenen Säuren verschiedene, theils indifferente, theils saure Substanz. So zerfällt hierbei:

Erythrinsäure = $C^{40}H^{22}O^{20}$ unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in die Orsellinsäure (Erythrelinsäure) = $C^{16}H^{8}O^{8}$ und in das indifferente Pikro-Erythrin = $C^{24}H^{16}O^{14}$.

Alpha-Orsellsäure = $C^{32}H^{14}O^{14}$ unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in 2 Aeq. Orsellinsäure (Alpha-Orsellinsäure) = 2 ($C^{16}H^{8}O^{8}$).

Beta-Orsellsäure = $C^{34}H^{16}O^{15}$ in 1 Aeq. Orsellinsäure (Beta-Orsellinsäure) = $C^{16}H^{8}O^{8}$ und in das indifferente Roccellinin = $C^{18}H^{8}O^{7}$.

Evernsäure = $C^{34}H^{16}O^{14}$ unter Aufnahme von 2 Aeq.

Wasser in 1 Aeq. Orsellinsäure $= C^{16}H^8O^8$ und in die Everninsäure $= C^{18}H^{10}O^8$.

Gyrophorsäure $= C^{36}H^{18}O^{15}$ in die Orsellinsäure und in eine andere noch nicht genau bekannte Substanz.

Usninsäure $= C^{38}H^{18}O^{14}$ in noch nicht bestimmt bekannte Producte.

Diese bei allen entstehende Orsellinsäure $= C^{16}H^8O^8$ ist dadurch hauptsächlich ausgezeichnet, dass sie beim Kochen mit überschüssigen Alkalien eine weitere Zersetzung erleidet und in eine neue krystallisirbare, ohne Zersetzung flüchtige Substanz, das **Orcin** $= C^{14}H^8O^4$ übergeht, während zugleich Kohlensäure entweicht; denn Orsellinsäure $= C^{16}H^8O^8$ weniger 2 Aeq. Kohlensäure $(CO^2) = C^2O^4 = 1$ Aeq. Orcin $= C^{14}H^8O^4$. Dieses Orcin ist nun als das eigentliche Flechtenchromogen zu betrachten; denn sobald dasselbe mit Ammoniak bei Luftzutritt in Berührung kömmt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in den stickstoffhaltigen Flechtenfarbstoff, das sogenannte **Orceïn** $= C^{14}H^7NO^6$. Alle Flechten, welche Säuren enthalten, die sich durch Einwirkung von Alkalien zuerst zu Orsellinsäure und bei längerer Einwirkung zu Orcin zersetzen, können daher zur Darstellung des Flechtenfarbstoffes benutzt werden.

Werden die Flechtensäuren der trockenen Destillation unterworfen, so liefern sie neben andern brenzlichen Producten Orcin. Die Usninsäure liefert das mit dem Orcin homologe Beta-Orcin $= C^{34}H^{18}O^6$. Die Chrysophansäure ist in dieser Beziehung noch nicht genau untersucht, ebenso die Cetrarsäure.

Behandelt man die Flechtensäuren mit siedendem starken Alkohol, so erleiden sie ganz analoge Zersetzungen, wie bei der Behandlung mit Alkalien (auch hier sind Usninsäure, Chrysophansäure und Cetrarsäure nicht genau untersucht), nur bildet sich hierbei eine krystallisirbare Verbindung der Orsellinsäure mit Aethyloxyd, der sogenannte **Orsellinäther** oder **Lecanoräther** $= C^4H^5O + C^{16}H^8O^8$, welcher beim Erwärmen mit Kalilösung zu Orcin und Alkohol zerfällt. Doch finden auch Abweichungen statt, wie im Speciellen genauer mitgetheilt ist.

Die **Constitution** der Flechtensäuren ist uns noch nicht genau bekannt und es lässt sich hierüber nicht mehr sagen, als über die Constitution der organischen Farbstoffe (siehe

S. 306) überhaupt. Jedenfalls sind die Flechtensäuren gepaarte Verbindungen, in welchen wahrscheinlich die Orsellinsäure schon fertig gebildet vorkömmt, wofür besonders ihre Eigenschaft spricht, sich unter Mitwirkung von Ammoniak an der Luft, gleich der Orsellinsäure und dem Orcin, dunkel purpurroth zu färben.

Die **Anwendung** der Flechtensäuren beschränkt sich hauptsächlich auf diejenigen, welche bei ihrer Zersetzung Orcin und bei Behandlung mit Ammoniak Orceïn bilden. Diese dienen zur Bereitung mehrerer Farbmaterialien, die unter den Namen Orseille, Persio oder Cud-bear und Lackmus allgemein bekannt sind und aus verschiedenen Flechten direct auf folgende Weise dargestellt werden:

Orseille.

Zur Darstellung der Orseille dient einestheils die *Roccella tinctoria*, welche auf den Felsen und Klippen von Sardinien und Corsica, der Azoren, canarischen und capverdischen Inseln wächst, anderntheils die *Variolaria dealbata, Aspergilla*, welche auf den Felsen der Auvergne und der Pyrenäen gefunden und gesammelt wird. Die Flechten werden zunächst von Steinchen und Schmutz sorgfältig getrennt, dann fein gemahlen und mit Wasser und gefaultem Harn oder irgend einer ammoniakalischen Flüssigkeit (das ammoniakalische Destillat der Gasbeleuchtungsanstalten) zu einem dünnen Breie angerührt. Dieser Brei wird mit etwas gebranntem Kalk und Alaun vermengt und einige Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, wodurch unter Entwicklung eines Veilchengeruches eine lebhaft violette Masse entsteht, welche man im feuchten Zustande als Orseille aufbewahrt. Die Orseille enthält nach den Untersuchungen von *Kane* zwei Farbstoffe, das

Alpha-Orceïn $= C^{18}H^{10}NO^{5}$ und das
Beta-Orceïn $= C^{18}H^{10}NO^{8}$.

Beide Farbstoffe lassen sich mit dem Orceïn der Neuzeit (siehe unten) in keine Parallele bringen, obschon es keinem Zweifel unterliegt, dass sie in naher Beziehung zu demselben stehen und es ist daher sehr zu wünschen, dass die Orseille von Neuem einer Untersuchung unterworfen werde. Die Farbstoffe der Orseille sind schön roth gefärbt, sie lösen sich

in Wasser wenig, in Alkohol leicht mit rother, in Alkalien mit prachtvoller Purpurfarbe auf. Ihre Lösungen werden durch Metalloxydsalze roth gefällt. Die Orseille dient in der Färberei, doch ist sie leider ein sehr vergängliches Farbmaterial und daher trotz ihrer ausgezeichneten Farbe nur wenig brauchbar.

Persio oder **Cud-bear.**

Der Persio wird in England aus der *Lecanora tartarea*, welche auf den Kalksteinfelsen von Schweden, Schottland, dem nördlichen England u. s. w. wächst und besonders aus Schweden in den Handel gebracht wird, auf dieselbe Weise bereitet, wie die Orseille aus der *Roccella tinctoria*, nur wendet man nicht faulen Harn, sondern sogenannten Harngeist (eine reines Ammoniak enthaltene Flüssigkeit) an. Der Persio erscheint als purpurnes oder violettes Pulver und stimmt in seinen übrigen Eigenschaften mit der Orseille überein.

Lackmus, Lacmus, Tournesol.

Der Lackmus wird aus der *Roccella tinctoria*, aus der *Lecanora tartarea*, ferner aus *Variolaria*-, *Lecanora*- und *Parmelia*-Arten des Auslandes und Inlandes dargestellt. Die beste Sorte gewinnt man nur aus der *Roccella tinctoria*, die schlechteren Sorten aus den anderen Flechten. Die Flechten werden erst fein gemahlen, mit stickstoffhaltigen Körpern, namentlich mit Harn gemengt und einige Zeit einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, wobei sich zunächst ein rother Farbstoff bildet, dessen Entstehung von der bestimmten Temperatur abhängig sein soll. Erst wenn die Masse roth ist, so wird sie mit deutscher Pottasche und carrarischem Marmor versetzt (die in Amerika, Russland, Illyrien und in Holland selbst fabricirte Pottasche ist nach *Müller* unbrauchbar, während die in Deutschland bereitete den Zweck erreichen lässt), wodurch eine blaue Masse entsteht, welche man zu Würfeln formt, trocknet und als Lackmus in den Handel bringt. Die Güte des Lackmus hängt nicht immer von der Flechte allein, sondern nach *De Vry* von Gewittern und andern Witterungsverhältnissen, so wie auch von dem Harne ab. Die Fabrikation des Lackmus wird nur im Sommer betrieben. Die schlechten Sorten werden zur Verbesserung ihrer Farbe in einer Schwungmaschine mit feinem Indigopulver überstäubt. Ueber die im Lackmus enthaltenen Farb-

stoffe ist man zur Zeit noch völlig im Unklaren. Nach *Kane* sollen darin folgende Körper vorkommen:

Azolitmin	=	$C^{18}H^{10}NO^{10}$
Erythrolitmin	=	$C^{26}H^{22}O^{12}$
Erythroleïnsäure	=	$C^{26}H^{22}O^{8}$
Erythroleïn	=	$C^{26}H^{22}O^{4}$
Spaniolitmin	=	$C^{26}H^{11}O^{23}$.

Der Lackmus bildet mit Wasser oder verdünntem Weingeist blaugefärbte Lösungen, Lackmustinctur, und taucht man ungeleimtes Papier in diese Lösungen, so erhält man nach dem Trocknen das bekannte Lackmuspapier, welches durch Alkalien nicht verändert, dagegen durch Säuren und viele andere Körper roth gefärbt wird und daher ein wichtiges Reagens ist. Die Farbstoffe des Lackmus unterscheiden sich auf das Bestimmteste von den Farbstoffen der Orseille durch ihr Verhalten zu den Alkalien, durch welche sie nicht verändert werden, während die Alkalien die Orseillefarben purpurroth färben.

1. Erythrinsäure = $C^{40}H^{22}O^{20}$.

Vorkommen und Darstellung: Die Erythrinsäure wurde zuerst von *Schunck* in der sogenannten Angolaflechte, *Roccella tinctoria var. fuciformis,* später von *Stenhouse* in *Roccella Montagnei* aufgefunden. Sie kann nach *Stenhouse* am besten durch Auskochen der Flechten mit überschüssiger Kalkmilch und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Salzsäure dargestellt werden, wobei die Erythrinsäure als aufgequollener Niederschlag ausgeschieden, auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Erythrinsäure krystallisirt in farblosen, geruchlosen, in kaltem Wasser kaum, in 240 Theilen siedendem Wasser, auch in Alkohol und besonders in Aether löslichen, kleinen Krystallen. Wird sie mit Weingeist zum Sieden erhitzt, so bildet sie eine krystallisirende Aethyloxydverbindung = 2 (C^4H^5O) + $C^{40}H^{22}O^{20}$. Eine entsprechende Methyloxydverbindung entsteht, wenn sie mit Holzgeist bis zum Sieden erhitzt wird. Die Erythrinsäure färbt sich mit einer Lösung von Chlorkalk so-

gleich tief blutroth, doch geht die Farbe bald in braun und gelb über und verschwindet ganz, wenn der Chlorkalk im Ueberschusse vorhanden war. In Ammoniak ist die Erythrinsäure leicht und farblos löslich, lässt man aber diese Lösung einige Zeit an der Luft stehen, so wird sie allmälig prachtvoll roth. Setzt man zu der weingeistigen Lösung der Erythrinsäure Eisenchlorid, so entsteht ebenfalls eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Erythrinsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie liefert bei der trockenen Destillation das

Orcin $= C^{14}H^{8}O^{4}$. Das Orcin scheint ein näherer Bestandtheil der in den verschiedenen Flechten, z. B. in den *Roccella*-Arten, in *Lecanora*-Arten, in *Evernia prunastri* u. s. w. enthaltenen Säuren zu sein, wenigstens bildet es sich aus diesen theils durch trockene Destillation, theils durch längeres Kochen mit Wasser, Alkohol oder Alkalien. Das Orcin kann in grösserer Menge dargestellt werden durch mehrstündiges Kochen eines, mittelst Kalk und Wasser bereiteten Auszugs einer *Roccella*-Art in einer offenen Schale und durch Verdampfen des Auszugs bis auf ein Viertheil seines ursprünglichen Volumens. Der Kalk wird dann durch Einleiten von Kohlensäure ausgeschieden, die Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft, der erhaltene Rückstand mit kochendem starken Alkohol ausgekocht, die Lösung heiss filtrirt und die beim Erkalten in derselben entstandenen Krystalle von Orcin durch Sublimation oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt.

Das krystallisirte Orcin ist $= C^{14}H^{8}O^{4} + 2$ aq. Es krystallisirt in vollkommen farblosen, grossen, ekelhaft süss schmeckenden, beim Erwärmen schmelzenden und leicht ohne Zersetzung sublimirbaren, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, vierseitigen Prismen. Wird das Orcin mit einer Chlorkalklösung in Berührung gebracht, so färbt es sich erst dunkelviolettroth, doch dann schnell braun und gelb. Setzt man zu einer wässerigen Auflösung von Orcin so lange Brom hinzu, als noch eine Einwirkung beobachtet werden kann, so scheidet sich eine krystallisirte Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, aus Alkohol unter Zusatz von thierischer Kohle umkrystallisirt wird und dann das sogenannte **Bromorcin** $= C^{14}H^{5}B^{3}O^{4}$ darstellt. Das Bromorcin krystallisirt in langen, farblosen, seidenartig glänzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslichen, doch unter siedendem Wasser schmelzenden und beim Erkalten wieder krystallisirenden Nadeln. Analog wirkt auch das Chlor auf das Orcin. Durch Salpetersäure wird das Orcin zerstört. Durch wässeriges Ammoniak wird das Orcin unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in einen prachtvollen rothen stickstoffhaltigen Körper, in das **Orceïn, Orceïnsäure** $= C^{14}H^{7}NO^{6}$ umgewandelt; denn $C^{14}H^{8}O^{4} + 6\,O + H^{3}N = C^{14}H^{7}NO^{6} + 4\,HO$. Das Orceïn ist ein dunkelbraunes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges, in Ammoniak mit intensiv rother, in Kali oder Natron mit violetter Farbe lösliches Pulver. Mit den schweren Me-

talloxyden giebt es violettbraune Niederschläge. Durch Schwefelwasserstoff werden seine Lösungen ohne Ausscheidung von Schwefel farblos, doch tritt bei Zusatz von einem Alkali sogleich die ursprüngliche Färbung wieder ein. Das Orceïn ist der Hauptbestandtheil der Orseille und des Lackmus (siehe Einleitung zu den Flechtenfarbstoffen S. 332), wenigstens verdanken diese Materialien dieser Substanz ihre färbenden Eigenschaften.

Wird die Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser gekocht oder wird ihre Lösung erst mit Kalk oder Baryt gesättigt und dann nur kurze Zeit gekocht, so geht sie unter Aufnahme der Bestandtheile mehrerer Aequivalente Wasser in zwei neue interessante Substanzen über, nämlich in die

Erythrelinsäure $= C^{16}H^{8}O^{8}$, welche aus der kurze Zeit gekochten Auflösung der erythrinsauren Kalkerde durch Salzsäure ausgefällt wird und in kleinen, glimmerartigen, in Wasser sehr wenig löslichen Blättchen krystallisirt, sich beim Kochen mit Wasser jedoch unter Entwicklung von Kohlensäure weiter zersetzt unter Bildung von Orcin (S. 335); — und in das

Pikro-Erythrin $= C^{24}H^{16}O^{14}$, welches in der Lösung bleibt, aus welcher durch Salzsäure die Erythrelinsäure ausgefällt worden. Dasselbe krystallisirt in bitterschmeckenden, kleinen, farblosen, haufenförmig vereinigten, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen. Es wird wie die Erythrinsäure an der Luft bei Zusatz von Ammoniak roth und seine Lösung giebt mit Chlorkalklösung eine blutrothe Flüssigkeit. In der Hitze zerfällt es und man erhält ein Sublimat von Orcin-Krystallen. Wird die wässerige Lösung des Pikro-Erythrins mit überschüssigem Kalk oder Baryt und Wasser gekocht, so zersetzt es sich weiter und zerfällt in Orcin und in eine neue Substanz, in **Erythromannit, Erythroglucin, Pseudo-Orcin** $= C^{11}H^{14}O^{11}$. Der Erythromannit kann auch direct aus der *Roccella Montagnei* dargestellt werden, wenn man den mit Kalk und Wasser bereiteten Auszug dieser Flechte einige Stunden lang kocht, dann bis auf ein Dritttheil oder Viertheil seines Volumens eindampft, aus der Lösung nach dem Erkalten den Kalk durch Kohlensäure fällt, die filtrirte Flüssigkeit, welche nun hauptsächlich Orcin, Erythromannit, einen rothen Farbstoff und eine harzartige Substanz enthält, im Wasserbade zur Syrupdicke verdampft, den zurückgebliebenen Syrup einige Tage mit Aether oder starkem Alkohol in Berührung lässt, wodurch Orcin nebst einem Theile des Farbstoffes aufgelöst werden, während sich der Erythromannit krystallinisch ausscheidet. Die gesammelten Krystalle des letzteren werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise gereinigt. Der Erythromannit krystallisirt in schönen grossen, farblosen, lebhaft diamantglänzenden, nicht gährungsfähigen, in Wasser und Alkohol löslichen, quadratischen Pyramiden. Er wird durch Chlorkalk und die Alkalien nicht verändert, ist neutral und giebt mit den Metalloxydsalzen keine Niederschläge. Trägt man Erythromannit in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein und setzt man zu der erhaltenen Lösung ein, dem der angewendeten Salpetersäure gleiches Gewicht oder etwas mehr an Schwefelsäure hinzu; so bildet sich ein Brei von Krystallen, die auf einem mit Asbest

verstopften Trichter gesammelt, getrocknet und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Diese Krystalle sind **Nitro-Erythromannit** $= C^{11}H^{9}(NO^{4})^{5}O^{11}$, eine grossblättrig-krystallinische, bei 61° schmelzende, beim Erhitzen sich entzündende und rasch abbrennende, durch einen Hammerschlag detonirende, neutrale Verbindung (siehe unten Mannit).

2. Alpha-Orsellsäure $= C^{32}H^{14}O^{14}$.

Die Alpha-Orsellsäure wurde von *Stenhouse* aus einer südamerikanischen Varietät von *Roccella tinctoria* auf analoge Weise gewonnen, wie die Erythrinsäure aus *Roccella Montagnei*. Sie erscheint in weissen, kleinen, sternförmig vereinigten, deutlich sauer reagirenden, in kaltem Wasser nicht, in siedendem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen. Ihre Lösung wird durch eine Lösung Chlorkalk erst tief roth, dann braun und gelb gefärbt, überhaupt wird die Alpha-Orsellsäure rasch durch Chlorkalk oxydirt und in eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie verwandelt. Löst man die Alpha-Orsellsäure in Ammoniak, so färbt sich die erhaltene Lösung an der Luft allmälig prachtvoll roth (wie die Erythrinsäure). — Mit den Basen vereinigt sich die Alpha-Orsellsäure zu krystallisirbaren Salzen.

Neutralisirt man die frisch durch Salzsäure gefällte Alpha-Orsellsäure vorsichtig mit Kalk oder Baryt und erhitzt man zum Kochen, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist, so entwickelt sich etwas Kohlensäure und aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Salzsäure eine neue Säure, die **Alpha-Orsellinsäure** $= C^{16}H^{8}O^{8}$ gefällt. Diese soll mit der Erythrelinsäure (siehe S. 336) identisch sein. Ihre Krystalle reagiren sauer, schmecken säuerlich-bitter und sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Kochen mit Wasser oder überschüssigen Alkalien ausserordentlich leicht zu Kohlensäure und Orcin (siehe S. 335) zerfallen. Mit den Alkalien giebt die Alpha-Orsellinsäure sehr leicht lösliche krystallisirbare Salze. Ihre Lösung wird durch eine Lösung von Chlorkalk vorübergehend blauröthlich oder violett gefärbt. Lässt man eine Lösung der Alpha-Orsellinsäure in Ammoniak an der Luft stehen, so färbt sie sich roth.

Kocht man die Alpha-Orsellsäure mehrere Stunden lang mit Alkohol, so bildet sich ein alpha-orsellinsaures Aethyloxyd $= C^{4}H^{5}O + C^{16}H^{7}O^{7}$, in farblosen, flachen, nadelförmigen oder blättrigen, beim Erhitzen Alkoholdämpfe und Orcin entwickelnden Krystallen.

3. Beta-Orsellsäure = $C^{34}H^{16}O^{15}$.

Diese Säure, welche nach *Schunck* mit der Alpha-Orsellsäure identisch und mit dieser nach der Formel $C^{34}H^{18}O^{14}$ zusammengesetzt ist, findet sich nach *Stenhouse* in der *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung und wird auf analoge Weise dargestellt, wie die Erythrinsäure aus der *Roccella Montagnei.* Sie ist dann jedoch immer noch mit einer andern Substanz, dem Roccellinin verunreinigt, von welchem sie jedoch durch Auflösen in heissem Wasser, welches das Roccellinin zurücklässt, leicht getrennt werden kann. Die Beta-Orsellsäure entspricht in ihren Eigenschaften, Reactionen und Zersetzungen vollkommen der Alpha-Orsellsäure. — Sie zerfällt mithin ebenfalls beim Kochen mit Kalk oder Baryt zunächst in **Beta-Orsellinsäure** = $C^{16}H^{8}O^{8}$, welche nach *Schunck* mit der Erythrelinsäure und Alpha-Orsellinsäure identisch ist. Auch gegen Alkohol zeigt sie ein analoges Verhalten, nur soll nach *Strecker* hierbei neben alpha-orsellinsaurem Aethyloxyd noch

Roccellinin = $C^{18}H^{8}O^{7}$ (nach *Stenhouse* = $C^{38}H^{17}O^{15}$), dieselbe Substanz, welche nach *Stenhouse* schon fertig gebildet in dieser Flechte vorkömmt, entstehen. Das Roccellinin krystallisirt in weissen haarförmigen Krystallen, in Wasser ist es kaum, in starkem kochendem Alkohol leichter löslich, auch in Ammoniak und Kali löst es sich, ohne dass die Lösung an der Luft roth wird. Durch Chlorkalk wird es gelblich-grün gefärbt. — Mit dem Orcin steht daher das Roccellinin in keiner Beziehung, dagegen verwandelt sich die Beta-Orsellinsäure beim Kochen mit Alkalien leicht in Orcin.

4. Evernsäure = $C^{34}H^{16}O^{14}$.

Die Evernsäure wurde von *Stenhouse* aus der in Schottland wachsenden *Evernia Prunastri* auf dieselbe Weise wie die Erythrinsäure dargestellt. Sie ist geruch- und geschmacklos, krystallinisch, in kaltem Wasser nicht, in siedendem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der trockenen Destillation liefert sie ein Sublimat von Orcin und brenzliche Oele. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare Salze. Ihr Kalisalz = $KO, C^{34}H^{15}O^{13}$ krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln, ihr Barytsalz = $BaO, C^{34}H^{15}O^{13}$ in kleinen prismatischen Krystallen. — In Ammoniak gelöst und

der Luft ausgesetzt, entsteht allmälig eine dunkelrothe Flüssigkeit. Chlorkalklösung färbt die Evernsäure gelblich. — In ähnlicher Weise, wie sich die Beta-Orsellsäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien zu Roccellinin und zu Orsellinsäure, welche bei weiterer Einwirkung in Kohlensäure und Orcin zerfällt, spaltet, erleidet auch die Evernsäure bei analoger Behandlung eine entsprechende Zersetzung.

Kocht man nämlich die Evernsäure mit etwas überschüssigem Kali oder Baryt, so bildet sich neben Orcin eine dem Roccellinin entsprechende Substanz, die **Everninsäure** $= C^{18}H^{10}O^{8} = HO, C^{18}H^{9}O^{7}$. Diese bildet lange, haarförmige, seidenglänzende, in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter, in Alkohol und Aether leicht lösliche, sauer reagirende Krystalle. Wird die Everninsäure erhitzt, so entwickelt sie einen angenehmen Geruch und liefert ein weisses krystallinisches Sublimat. In Ammoniak gelöst, wird sie an der Luft nicht verändert und auch beim Kochen mit überschüssigen Alkalien giebt sie kein Orcin. Chlorkalklösung färbt sie gelblich. Mit den Alkalien bildet die Everninsäure krystallisirbare Salze. Der everninsaure Baryt $= BaO, C^{18}H^{9}O^{7}$ krystallisirt in vierseitigen, harten, fächerförmig gruppirten, langen Prismen. — Das everninsaure Silberoxyd ist weiss und in Wasser unauflöslich.

Wird die Evernsäure 8—10 Stunden lang mit absolutem Alkohol gekocht, so zersetzt sie sich zu Orcin (herrührend von der mit der Everninsäure in der Evernsäure verbunden vorkommenden Orsellinsäure, siehe S. 330) und zu everninsaurem Aethyloxyd $= C^{4}H^{5}O + C^{18}H^{9}O^{7}$, welches in prismatischen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 46° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

5. Gyrophorsäure $= C^{36}H^{18}O^{15}$.

Stenhouse stellte aus einer von Norwegen stammenden Varietät der *Gyrophora pustulata*, so wie aus einer ebenfalls von Norwegen stammenden Probe der *Lecanora tartarea* nach der gewöhnlichen Methode eine eigenthümliche, von ihm Gyrophorsäure genannte Säure dar. Diese krystallisirt in kleinen, weichen, geruch- und geschmacklosen, in kaltem und siedendem Wasser kaum, in Alkohol und Aether schwer löslichen Krystallen. Sie reagirt nicht auf Lackmuspapier, löst sich auch nicht in concentrirtem wässerigem Ammoniak, dagegen verwandelt sie sich mit einem Ueberschusse von Ammoniak an der Luft, gleich den andern Flechtensäuren, allmälig in einen purpurrothen Farbstoff. Sie wird durch Chlorkalklösung sehr schön roth gefärbt, doch ver-

schwindet die Färbung schnell wieder. — Wird die Gyrophorsäure mit wenig Alkali gekocht, so geht sie zunächst in eine neue, deutlich sauer reagirende, intermediäre, noch nicht näher untersuchte Säure (Orsellinsäure?) über und wird diese noch länger in der Wärme mit überschüssigem Alkali behandelt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Orcin, das Endproduct der Zersetzung aller dieser Flechtensäuren. — Auch beim Kochen der Gyrophorsäure mit Alkohol findet die Bildung von Orcin und einer krystallisirbaren Aethyloxydverbindung statt.

Eine entsprechende Säure ist in *Lecanora Parella* enthalten. Diese soll beim Behandeln mit überschüssigen Alkalien, ähnlich wie die Evernsäure, in Orsellinsäure und in eine neue Säure, die **Parellsäure** = $C^{18}H^{6}O^{8}$ zerfallen.

6. Usninsäure = $C^{38}H^{18}O^{14}$.

Die Usninsäure ist eine in sehr vielen Flechten, besonders in den Arten der Gattungen *Usnea*, *Parmelia*, *Cladonia* vorkommende Säure. Sie wird nach der von *Stenhouse* vorgeschlagenen Methode am besten aus *Usnea florida* oder *Cladonia rangiferina* durch Ausziehen mit Kalkmilch, Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt.

Die Usninsäure krystallisirt in leicht zerreiblichen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und kaltem Aether wenig, in siedendem Aether leicht löslichen, bei 200° schmelzenden, glänzenden, strohgelben Blättchen. — Sie ist in concentrirten Alkalien leicht auflöslich und nimmt in diesen Lösungen an der Luft nach und nach eine tief carminrothe bis dunkelrothe Färbung an und aus dieser Lösung fällt Essigsäure einen neuen, noch nicht untersuchten Körper in goldgelben Flocken. — Die Usninsäure kann sich mit den Basen zu Salzen vereinigen.

Wird nach *Stenhouse* die getrocknete Usninsäure der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man als Hauptproduct der Zersetzung das sogenannte **Beta-Orcin** = $C^{34}H^{18}O^{6} + 3HO$, neben anderen brenzlichen Producten. Zugleich bleibt in der Retorte eine grosse Menge poröse Kohle zurück. Das Beta-Orcin krystallisirt in grossen, farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, süssschmeckenden, neutralen, beim Erhitzen unter Bildung stechender Dämpfe und ohne Hinterlassung eines Rückstandes un-

zersetzt sublimirbaren, dem quadratischen Systeme angehörenden Krystallen. Wird es mit Chlorkalklösung, Ammoniak, Kali oder kohlensaurem Kali in Berührung gebracht, so färbt es sich schnell roth. — Das Beta-Orcin scheint daher in einem analogen Verhältnisse zur Usninsäure zu stehen, wie das Orcin zu den vorher betrachteten Säuren. Nach *Strecker* entsteht es aus der Usninsäure unter Ausscheidung von Kohlensäure.

7. Chrysophansäure, Rhabarbersäure $= C^{10}H^4O^3 = C^{40}H^{16}O^{12}$.

Die Chrysophansäure findet sich, wie *Rochleder* und *Heldt* gezeigt haben, in der sogenannten gelben Wandflechte, *Parmelia parietina*, und kann aus dieser nach der *Stenhouse*schen Methode durch Ausziehen mit Kalkmilch, Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Reinigen der gefällten Chrysophansäure durch Umkrystallisiren dargestellt werden. — *Schlossberger* und *Döpping* haben merkwürdiger Weise dieselbe Säure auch in der Rhabarberwurzel (von *Rheum palmatum*, *undulatum* etc.) aufgefunden und sie aus dieser dargestellt durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Alkohol von 80% im Verdrängungsapparate. Der erhaltene Auszug wird eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Alkohol von 80% wieder gelöst und die filtrirte Lösung so lange mit Aether vermischt, als ein Niederschlag erfolgt, wodurch zwei Harze (siehe unten) gefällt werden, während aus der ätherischen Lösung die Chrysophansäure allmälig herauskrystallisirt.

Die Chrysophansäure krystallisirt in körnigen oder sternförmig gruppirten, lebhaft glänzenden, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit rothgelber Farbe löslichen, geruch- und beinahe geschmacklosen, goldgelben Warzen oder Nadeln. Beim Erhitzen verflüchtigt sich nur ein Theil unzersetzt, der andere Theil wird zerstört.

Wird die Chrysophansäure mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so verwandelt sie sich in eine rothe, in Ammoniak mit prachtvoll violett-rother Farbe lösliche Substanz. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chrysophansäure ohne Zersetzung mit schöner rother Farbe. — In Alkalien ist sie ebenfalls leicht und mit schöner violett-rother Farbe löslich. Sie bildet mit den Alkalien und den meisten Metalloxyden violett oder rein roth gefärbte, doch sehr leicht wieder zersetzbare Verbindungen.

Anhang zur Chrysophansäure:

Wahrscheinlich mit der Chrysophansäure identische Farbstoffsäuren finden sich in mehreren *Rumex*-Arten, so hat *Riegel*

aus der sogenannten *Radix Lapathi* (von *Rumex obtusifolius*) das **Rumicin**, *Hornemann* aus der Wurzel von *Rheum rhaponticum* das **Rhaponticin** dargestellt, welche beiden Substanzen ganz identisch mit der Chrysophansäure zu sein scheinen.

Schlossberger und *Döpping* haben in der Rhabarberwurzel ausser der Chrysophansäure noch drei harzartige Substanzen aufgefunden, von denen zwei, das **Aporetin** und das **Phaeoretin**, beim Behandeln der alkoholischen Lösung des Rhabarberextractes mit Aether niederfallen, während die dritte, das **Erythroretin**, in der ätherischen Mutterlauge, aus welcher sich die Chrysophansäure ausgeschieden hat, enthalten ist. Das Aporetin löst sich in Alkalien mit brauner, das Phäoretin mit tief rothbrauner und das Erythroretin mit prachtvoll purpurrother Farbe auf.

8. Cetrarsäure, Cetrarin = $C^{34}H^{16}O^{15}$.

Die Cetrarsäure gewinnt man durch Auskochen des isländischen Mooses (von *Cetraria islandica*) mit starkem Weingeist und etwas Alkohol und durch Fällen des erhaltenen Auszuges mit Salzsäure, wodurch ein beim Trocknen grün werdender Niederschlag entsteht, der Cetrarsäure, Lichenstearinsäure, Tallochlor (Flechtengrün) und eine noch nicht genauer bekannte Substanz enthält. Dieser Niederschlag wird zur Entfernung der Lichenstearinsäure mit schwachem Weingeist ausgekocht, zur Entfernung des Tallochlor mit Aether und zur vollkommenen Reinigung mit Alkali behandelt.

Die reine Cetrarsäure bildet glänzende, feine, farblose, intensiv bitter schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser nicht, in heissem starkem Alkohol leicht lösliche Krystallnadeln. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und giebt mit Alkalien sehr bitter schmeckende Verbindungen. — Mit Ammoniak übergossen wird sie hochgelb und bildet damit eine lösliche, ausserordentlich bitter schmeckende Verbindung, die sich aber an der Luft unter Verlust ihres bitteren Geschmackes braun färbt, indem hierbei eine neue Säure, die **Lichulminsäure** = $C^{30}H^{13}O^{13}$ gebildet wird. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Cetrarsäure erst gelb, dann roth, durch concentrirte

Salzsäure schön blau gefärbt (besonders im unreinen Zustande!).

Anhang zur Cetrarsäure:

Ausser der Cetrarsäure enthält die *Cetraria islandica* namentlich Stärke (siehe diese) und zwar ungefähr 70 Procente und dann noch eine eigenthümliche harzartige Säure, die **Lichenstearinsäure** $= C^{28}H^{24}O^{6}$ (?), welche in weissen, lockeren, perlmutterartig glänzenden, geruchlosen, ranzig und bitter schmeckenden, bei 120° löslichen, krystallinisch erstarrenden, in Wasser unlöslichen, in Weingeist, Aether und Steinöl leicht löslichen Nadeln krystallisirt und mit den Alkalien in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildet, die beim Kochen wie Seifenwasser schäumen.

Ausser in den Flechten scheinen auch in mehreren Pflanzen der Familie der *Euphorbiaceen* Körper vorzukommen, welche in ähnliche Farbstoffe übergehen können. — So wird z. B. im südlichen Frankreich aus der zu den *Euphorbiaceen* gehörenden *Crozophora tinctoria* ein blauer Farbstoff gewonnen, welcher zur Bereitung der sogenannten **Tournesol-Läppchen**, die lange Zeit mit dem eigentlichen Flechten-Lackmus (siehe S. 333) verwechselt worden sind, dient. Diese Läppchen werden dargestellt, indem man Stücke von Leinwand in den frischen farblosen Saft, — der durch Auspressen der nicht ganz reifen, im August gesammelten Samen der *Crozophora tinctoria* erhalten wird, — eintaucht und in einer ammoniakhaltigen Luft, wie sie sich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen entwickelt, trocknen lässt; wodurch sie eine blaue Farbe annehmen. Sie werden durch Säuren roth, aber durch Alkalien nicht wieder blau, sondern mehr grün gefärbt. Sie sollen besonders zum Färben der Weine benutzt werden, indem sie diesen durch die in denselben enthaltene Säure eine schöne rothe Farbe ertheilen.

II. Indifferente Verbindungen.

Von den zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen giebt es eine sehr grosse Menge von solchen, welche keinen bestimmten chemischen Charakter besitzen und daher **indifferent** genannt werden können. Trotzdem sind jedoch viele derselben fähig, sich mit andern Körpern zu vereinigen. Einige derselben spielen gegenüber den stärksten Basen noch die Rolle schwacher Säuren und schliessen sich daher unmittelbar den Farbstoffsäuren an, welche auch nur schwache Säuren sind und gleichsam auf der Grenze zwischen sauren und indifferenten Substanzen stehen und den Uebergang von der einen zur andern Klasse vermitteln. — Die meisten indifferenten organischen Verbindungen, wozu besonders die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden, die sogenannten Kohlenwasserstoffe gehören, vereinigen sich aber in eigenthümlicher Weise theils mit starken Säuren, theils mit starken Basen zu den gepaarten Verbindungen und spielen natürlich in diesen stets die Rolle des Paarlings (siehe S. 15). — Wir können die sämmtlichen indifferenten Verbindungen unter folgende vier Reihen ordnen:

1. Reihe der Geschmackstoffe.
2. Reihe der Harze.
3. Reihe der ätherischen Oele und Camphore.
4. Reihe der Producte der trockenen Destillation.

1. Reihe der Geschmackstoffe.

Die Reihe der Geschmackstoffe umfasst indifferente, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, sogenannte ternäre Verbindungen, welche mit wenigen Ausnahmen fertig gebildet in der Natur und zwar beinahe ausschliesslich nur im Pflanzenreiche angetroffen werden. Diese Verbindungen besitzen entweder einen mehr oder weniger bittern Geschmack, oder sie schmecken süss, oder sie

sind ganz geschmacklos und können daher in dieser Beziehung in folgende drei natürliche Gruppen eingetheilt werden:

A. Gruppe der Bitterstoffe.
B. Gruppe der Süssstoffe.
C. Gruppe der Neutralstoffe.

A. Gruppe der Bitterstoffe.

Die Bitterstoffe sind ausschliesslich nur Bestandtheile der Pflanzen, in welchen sie in den verschiedensten Theilen, besonders in den Blättern, der Rinde, den Wurzeln und den Samen oft in beträchtlicher, oft in sehr geringer Menge vorkommen. Sie sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet und sind meistens die Ursache des bittern Geschmackes, den viele Pflanzen beim Kauen auf der Zunge hinterlassen. (Zuweilen rührt der bittere Geschmack, wie z. B. bei der Chinarinde, den Krähenaugen, dem Opium u. s. w., von organischen Basen her.) — So allgemein jedoch das Auftreten der Bitterstoffe in der Pflanzenwelt ist, so unvollkommen und mangelhaft sind doch noch unsere Kenntnisse der Eigenschaften und Verhältnisse dieser Körper und nur sehr wenige derselben sind aus den Pflanzen, in welchen sie vorkommen, isolirt dargestellt und einer gründlichen chemischen Untersuchung unterworfen worden, was besonders darin beruhen mag, dass sie sich oft sehr schwierig von andern, mit ihnen zugleich vorkommenden Substanzen, wie von Harzen, Farbstoffen u. s. w., trennen lassen und dass sie gewöhnlich nur in geringer Menge in den Pflanzen enthalten sind. Den meisten bitter schmeckenden Pflanzen scheint ein besonderer Bitterstoff zu Grunde zu liegen und nur wenige Bitterstoffe sind in mehreren verschiedenen Pflanzen zugleich aufgefunden worden; doch finden wir auch hier wieder das interessante Verhältniss wenigstens angedeutet im Salicin und Populin, dass die verschiedenen Pflanzen, die ein und derselben natürlichen Pflanzenfamilie angehören, Bitterstoffe enthalten, welche entweder identisch sind oder wenigstens in einer sehr nahen Beziehung zu einander stehen. — Bis jetzt hat man besonders folgende hierher gehörende Verbindungen genauer kennen gelernt:

1. Salicin . . . = $C^{26}H^{18}O^{14}$
2. Populin . . = $C^{40}H^{22}O^{16}$
3. Cocculin . . = $C^{40}H^{24}O^{16}$
4. Columbin . = $C^{42}H^{22}O^{14}$
5. Aesculin . . = $C^{42}H^{24}O^{26}$
6. Arbutin. . . = $C^{32}H^{22}O^{19}$
7. Aloin = $C^{34}H^{18}O^{14}$
8. Smilacin . . = $C^{18}H^{15}O^{6}$
9. Absynthiin . = $C^{16}H^{11}O^{5}$
10. Antiarin . . = $C^{14}H^{10}O^{5}$
11. Quassiin . . = $C^{20}H^{12}O^{6}$
12. Cnicin . . . = $C^{28}H^{18}O^{10}$
13. Olivil = $C^{28}H^{18}O^{10}$
14. Physalin . . = $C^{28}H^{16}O^{10}$
15. Limonin . . = $C^{42}H^{25}O^{13}$ (?)
16. Digitalin . . = $C^{20}H^{18}O^{8}$
17. Gratiolin . . = $C^{21}H^{18}O^{7}$
18. Saponin . . = $C^{26}H^{23}O^{8}$ (?)

Ein bestimmter Zusammenhang in Bezug der chemischen Zusammensetzung lässt sich bis jetzt nur bei einigen dieser Bitterstoffe mit Bestimmtheit nachweisen, daher konnten dieselben nur in willkürlicher Reihenfolge abgehandelt werden.

Nur in einigen Fällen kennen wir die Constitution der Bitterstoffe und dann finden wir, dass dieselben sehr complicirt zusammengesetzte Verbindungen sind. — In den Eigenschaften zeigen die Bitterstoffe sehr wenig Uebereinstimmendes. Sie sind im reinen Zustande farblos und mit wenig Ausnahmen krystallisationsfähig. In Wasser sind sie gewöhnlich wenig, in Alkohol am leichtesten und in Aether entweder leicht oder gar nicht löslich. Oft lösen sie sich leicht in verdünnten Alkalien und Säuren auf, doch ist ein chemischer Charakter nicht zu erkennen. Sie sind sämmtlich indifferent. Die Bitterstoffe sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern liefern bei der trockenen Destillation die gewöhnlichen Zersetzungsproducte. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie meistens zersetzt und blutroth gefärbt. Sie besitzen alle einen mehr oder weniger bittern, zum Theil auch kratzenden Geschmack. Innerlich genossen wirken sie sehr verschieden, indem die einen in grosser Menge ohne Nachtheil genossen werden können, während andere brechen- und purgirenerregende Wirkungen besitzen und einige selbst

die fürchterlichsten Gifte sind, wie z. B. das Antiarin, von welchem ein Gran schon hinreichend ist, um ein Menschenleben zu vernichten. Man glaubte an einigen Bitterstoffen auch fiebervertreibende Wirkungen zu beobachten. — Die Bitterstoffe sind im Allgemeinen nicht verbindungsfähig und daher ist auch die genaue Bestimmung ihrer Zusammensetzung und ihres Aequivalentengewichtes oft ganz unmöglich. — Einige Bitterstoffe sind gährungsfähig, sonst sind sie im Allgemeinen ziemlich beständig. Eine besonders wichtige Anwendung haben sie bis jetzt noch nicht gefunden.

Ausser den oben S. 346 genannten 18 Bitterstoffen, die etwas genauer bekannt sind, bietet uns das Pflanzenreich noch eine sehr grosse Zahl von solchen, doch kennen wir sie beinahe nur dem Namen nach und es steht gerade in dieser Gruppe von Körpern den Chemikern noch ein weites, belohnendes und interessantes Feld zur Forschung offen. — Dem Namen nach erwähnen wir hier noch folgende Bitterstoffe: Das Colocynthin findet sich in dem Marke der Coloquinthen von *Cucumis Colocynthis* und schmeckt ausserordentlich intensiv bitter. — Das Lactucin ist der krystallisirbare, bitter schmeckende Stoff des *Lactucariums* (des eingetrockneten Saftes von *Lactuca virosa* und *L. sativa*). — Das Lupulin ist der bittere Stoff des Hopfens, *Humulus Lupulus*. — Das Tanacetin ist intensiv bitter und findet sich in *Tanacetum vulgare*. — Das Arnicin ist der bitter schmeckende Stoff der *Arnica montana*. — Das Asarin schmeckt bitter und kömmt in *Asarum europaeum* vor. — Das Scillitin ist der bittere und giftig wirkende Stoff der sogenannten Meerzwiebel, der Wurzel von *Scilla maritima*. — Das Cyclamin oder Arthanitin ist der scharfe Stoff der Wurzel von *Cyclamen europaeum*. — Das Menyanthin schmeckt stark bitter, stammt von *Menyanthes trifoliata*. — Das Linin ist der Bitterstoff von *Linum catharticum*. — Das Ilicin ist der sehr bitter schmeckende Stoff aus den Blättern von *Ilex aquifolium*. — Das Daphnin ist der bittere Stoff aus der Rinde der verschiedenen *Daphne*-Arten. — Das Bryonin ist der bittere Stoff aus der Wurzel von *Bryonia alba*. — Das Corniin findet sich in der Wurzelrinde von *Cornus florida*, schmeckt sehr bitter und krystallisirt in atlasglänzenden, kleinen Blättchen. — Das Lilacin oder Syringin ist der Bitterstoff der Blätter von *Syringa vulgaris*, krystallisirt

in bitterschmeckenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. — Das Quercin findet sich in der Rinde von *Quercus Robur*, bildet kleine sehr bitter schmeckende Krystalle. — Das Juglandin ist der Bitterstoff der grünen Schalen von *Juglans regia* u. s. w.

1. Salicin, Weidenbitter = $C^{26}H^{18}O^{14}$.

Vorkommen und Darstellung: Das Salicin findet sich in der Rinde verschiedener Weidenarten, besonders in der Rinde von *Salix helix, fissa, amygdalina, viminalis, alba, incana, vitellina* etc. *Wöhler* hat es auch in geringer Menge im Bibergeile aufgefunden. Zu seiner Darstellung wird die Weidenrinde mehrmals mit Wasser ausgekocht, der erhaltene Auszug auf etwa ein Dritttheil seines Volumens eingedampft, mit fein zerriebenem Bleioxyd zur Abscheidung der Gerbsäure 24 Stunden lang digerirt und die hiervon abgegossene klare Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Anwendung: Das Salicin erscheint theils in kleinen weissen glänzenden Krystallschuppen, theils krystallisirt es in vierseitigen Prismen. Es löst sich leicht in Wasser und besonders in Alkohol auf, in Aether ist es unlöslich. Seine wässerige Lösung lenkt das polarisirte Licht nach links ab und besitzt einen intensiv rein bittern Geschmack. Das Salicin wird als Surrogat für die Chininpräparate benutzt und häufig angewandt, um die letzteren zu verfälschen. Seine fiebervertreibende Eigenschaft ist aber nur sehr gering. Es ist völlig indifferent und konnte bis jetzt nur mit Bleioxyd verbunden werden.

Ansichten über die Constitution: Da das Salicin äusserst leicht in Zucker und Saligenin zerfällt (siehe Umsetzungen und Zersetzungen), so wird dasselbe als eine wirkliche Verbindung der beiden Körper betrachtet, denn:

1 Aeq. Saligenin = $C^{14}H^{6}O^{2}$ mit
1 Aeq. Zucker. . = $C^{12}H^{12}O^{12}$ sind gleich

1 Aeq. Salicin. . = $C^{26}H^{18}O^{14}$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Zersetzungen des Salicins sind sehr ausführlich von *Piria* untersucht worden und gehören zu den interessantesten, welche wir an Körpern dieser Art beobachten können.

Salicin in der Wärme: Wird das Salicin erhitzt, so schmilzt es bei 100° gleich einem Fette und erstarrt wieder zu einer kry-

stallinischen Masse beim Erkalten. Wird es der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich vollständig und liefert neben verschiedenartigen Producten besonders spiroylige Säure.

Salicin mit Fermenten: Kocht man das Salicin einige Zeit mit Wasser, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert worden ist, so zerfällt es zu Traubenzucker und einer neuen indifferenten Substanz, dem

Saligenin $= C^{14}H^{6}O^{2} + 2HO = C^{14}H^{8}O^{4}$. Dieses lässt sich besonders leicht erhalten, wenn man 50 Theile fein gepulvertes Salicin in 200 Theilen Wasser zertheilt, dem Gemenge 3 Theile Synaptas (Emulsin) zusetzt und das Ganze 10—12 Stunden lang einer Temperatur von 40° aussetzt. Während des Erkaltens scheidet sich dann das Saligenin aus, während der Traubenzucker in der Lösung bleibt. Das Saligenin krystallisirt in schönen, farblosen, ausgezeichnet perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, bei 83° schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, vollkommen indifferenten, rhombischen Tafeln. Wird es einige Zeit auf 140° erhitzt, so verliert es Wasser und verwandelt sich in eine amorphe, weisse oder gelblichweisse, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche harzartige Masse, in das sogenannte **Saliretin** oder **wasserfreie Saligenin** $= C^{14}H^{6}O^{2}$, welches sich auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Saligenin und Salicin bei längerem Sieden bildet und mit dem Bittermandelöl metamer ist. — Wird das Saligenin mit Platinschwarz und atmosphärischer Luft, oder mit oxydirenden Körpern, besonders mit Chromsäure oder Silberoxyd in Berührung gebracht, so verwandelt es sich in spiroylige Säure (siehe S. 248). Von verdünnter Salpetersäure wird es mit tief rother Farbe aufgelöst, von concentrirter Salpetersäure wird es in Pikrinsalpetersäure (siehe diese) umgewandelt. Auch durch Chlor wird es zersetzt, von Schwefelsäurehydrat wird es mit tief rother Farbe aufgelöst, von Alkalien wird es in harzartige Substanzen umgewandelt. — Wird es mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so verwandelt es sich in spiroylsaures Kali (siehe S. 251). — Versetzt man die wässerige Saligeninlösung mit einer Lösung von Eisensesquichlorid, so entsteht eine schön indigblau gefärbte Flüssigkeit.

Salicin mit Salpetersäure: Behandelt man das Salicin mit concentrirter Salpetersäure, so wird Nitrospiroylsäure (siehe S. 253) gebildet. — Löst man dagegen Salicin in sehr verdünnter Salpetersäure auf und lässt die Lösung einige Tage ruhig stehen, so erhält man Krystalle eines neuen Körpers, des **Helicoïdins** $= C^{52}H^{34}O^{28} + 3aq.$, welches dadurch ausgezeichnet ist, dass es unter dem Einflusse von Emulsin zu Saligenin, spiroyliger Säure und Zucker zerfällt; denn aus

1 Aeq. Helicoïdin $= C^{52}H^{34}O^{28}$ scheiden sich aus:

1 Aeq. Saligenin	$= C^{14}H^{8}O^{4}$
1 Aeq. spiroylige Säure	$= C^{14}H^{6}O^{4}$
2 Aeq. Zucker	$= C^{24}H^{20}O^{20}$
	$C^{52}H^{34}O^{28}$.

Wird 1 Theil gepulverter Salicin mit 10 Theilen verdünnter Salpetersäure (20° *Baume*) übergegossen und die Mischung fleissig umgeschüttelt, so erfüllt sich nach ungefähr 24 Stunden die Flüssigkeit mit Krystallen eines neuen eigenthümlichen Körpers, des **Helicins** = $C^{52}H^{35}O^{31}$. Dieses krystallisirt in kleinen, büschel- oder strahlenförmig vereinigten, geruchlosen, schwach bitter schmeckenden, in Aether nicht, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 135° schmelzenden weissen Nadeln = $C^{52}H^{32}O^{28} + 3HO$, welche bei längerem Erwärmen auf 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei der Einwirkung von Emulsin in spiroylige Säure und Zucker zerfallen; denn aus

1 Aeq. Helicin = $C^{52}H^{32}O^{28}$ scheiden sich aus:

2 Aeq. spiroylige Säure = $C^{28}H^{12}O^{8}$

2 Aeq. Zucker = $C^{24}H^{20}O^{20}$

$C^{52}H^{32}O^{28}$.

Bei der trockenen Destillation entwickelt das Helicin Dämpfe von spiroyliger Säure. Durch Chlor und Brom wird es in neue Substitutionsproducte übergeführt. — Neben dem Helicin soll sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Salicin noch eine neue, jedoch noch nicht untersuchte Säure, die **Anilotinsäure** bilden.

Salicin mit Chlor: Lässt man Chlorgas auf Salicin einwirken, so bilden sich hierbei verschiedene neue chlorhaltige Producte, welche als Verbindungen von Saligeninsubstituten mit Zucker zu betrachten sind.

Leitet man Chlorgas zu einem Gemenge von 1 Theil fein zerriebenem Salicin und 4 Thln. Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei ruhigem Stehen das **Monochlorsalicin** = $C^{26}H^{17}ClO^{14} + 4aq.$ ausscheidet. Dasselbe krystallisirt in langen seidenartig glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslichen, geruchlosen, sehr bitter schmeckenden, in der Hitze sich zersetzenden Nadeln. Wird es mit Emulsin in Berührung gebracht, so zerfällt es analog dem reinen Salicin in Zucker und in **Monochlorsaligenin** = $C^{14}H^{7}ClO^{4}$, welches in rhombischen Tafeln, die dem reinen Saligenin ausserordentlich ähnlich sind, krystallisirt und Eisenoxydsalze wie das Saligenin blau färbt.

Lässt man auf das Monochlorsalicin längere Zeit Chlorgas einwirken, so bildet sich hierbei **Bichlorsalicin** = $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14} + 2aq.$ Dieses krystallisirt in schneeweissen, langen, seidenglänzenden, in siedendem Wasser wenig löslichen, schwach bitter schmeckenden Krystallen, welche durch Emulsin zu Zucker und **Bichlorsaligenin** = $C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ zerfallen.

Lässt man auf in Wasser zertheiltes Bichlorsalicin bei 80° Chlorgas einwirken, so bildet sich **Trichlorsalicin** = $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14} + 2aq.$ Dieses krystallisirt in weissen, geruchlosen, bitter schmeckenden, in Wasser kaum, in schwachem Alkohol leicht löslichen, durch Emulsin nur langsam zersetzbaren Nadeln.

Analog dem Chlor wirkt das Brom auf das Salicin.

Salicin mit Schwefelsäure: Wird das Salicin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst es sich darin mit blutrother Farbe auf und man benutzt dieses Verhalten, um das Sa-

licin in den officinellen Chininpräparaten zu entdecken. — Die Schwefelsäure zerstört hierbei das Salicin und es entstehen verschiedene neue Producte.

Uebergiesst man nach *Mulder* Salicin mit viel concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in ein krystallinisches, tief olivengrün gefärbtes, in der Wärme mit violetter Farbe, in Schwefelsäure lösliches Pulver, in das **Olivil** $= C^{14}H^{6}O^{4}$.

Bringt man nach *Mulder* kleine Quantitäten von Salicin in concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich eine neue, rothe, harzartige, in Alkalien mit schöner rother Farbe lösliche Substanz abscheiden lässt, das **Rufin** $= C^{14}H^{7}O^{5}$. Derselbe Körper soll auch beim Erhitzen des Phloridzins (siehe S. 326) zurückbleiben und es soll das Rufin in einem nahen Zusammenhange mit der Rufimorinsäure (siehe S. 296) und der Para-Ellagsäure (siehe S. 286) stehen. — Mit Schwefelsäure kann es sich zu einer gepaarten Säure vereinigen.

Wird das Salicin in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die Schwefelsäure von der zusammengeballten Masse abgegossen und aus dem Rückstande durch Schütteln mit wasserfreiem Alkohol das Rufin ausgezogen, so bleibt ein schön violettes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, die sogenannte **Rutilinschwefelsäure** $= 2(C^{14}H^{6}O^{2}) + SO^{3}$ zurück. Der Körper lässt sich nicht mit den Basen vereinigen und zersetzt sich beim Erhitzen vollständig.

Wird das Salicin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich neben Ameisensäure und Kohlensäure besonders spiroylige Säure (siehe S. 248).

Wird das Salicin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmt, so löst es sich zu einer tief orangegelben Flüssigkeit und verwandelt sich unter Entwicklung von viel Kohlensäure in Chloranil (siehe S. 142).

2. Populin, Pappelbitter, Benzosalicin $= C^{40}H^{22}O^{16}$.

Das Populin findet sich nebst dem Salicin in der Rinde und den Blättern der meisten Pappelarten, besonders in *Populus tremula*, *alba*, *graeca* u. s. w. (Das Genus *Populus* gehört wie das Genus *Salix* in die Familie der *Salicineen*). Zu seiner Darstellung kocht man die Pappelrinde mit Wasser aus, versetzt den erhaltenen Auszug mit dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd, fällt aus der, von dem hierbei entstandenen Niederschlag getrennten Flüssigkeit das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, trennt die Lösung von dem gebildeten Schwefelblei, concentrirt sie und lässt sie einige Zeit ruhig stehen. Es scheidet sich dann das Salicin in Krystallen aus, während das Populin in der essig-

säurehaltigen Mutterlauge gelöst bleibt und aus dieser durch Zusatz einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es vollständig rein erhalten und erscheint, auf diese Weise dargestellt, in zarten, weissen, in 70 Theilen siedendem, in 1000 Theilen kaltem Wasser, sowie auch in heissem Alkohol und in Säuren löslichen, bitterlich-süss schmeckenden, beim Erwärmen schmelzenden Nadeln $= C^{40}H^{22}O^{16} + 4HO$. Wird das Populin der trockenen Destillation unterworfen, so liefert es neben andern Producten der Zersetzung **Benzoësäure**, wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit hellleuchtender Flamme. Auf 100° erhitzt, verliert es sein Krystallwasser vollständig.

Durch die neuesten Untersuchungen von *Piria* ist bewiesen worden, dass das Populin in einem ausserordentlich innigen Zusammenhange mit dem Salicin steht; das **Populin ist benzoësaures Salicin weniger 1 Aeq. Wasser**, denn

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Aeq. Salicin } \ldots = C^{26}H^{18}O^{14} \\ 1 \text{ Aeq. Benzoësäure} = C^{14}H^{5}O^{3} \\ \hline 1 \text{ Aeq. Populin mit } 1 \text{ Aeq. Wasser} = C^{40}H^{23}O^{17} = C^{40}H^{22}O^{16} + HO. \end{array}$$

Behandelt man daher Populin in der Siedhitze mit Barytwasser, so erhält man Salicin und benzoësaure Baryterde, oder erwärmt man das Populin mit starken Säuren, so zerfällt es in Saligenin, Traubenzucker und Benzoësäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es auch durch Emulsin. — Uebergiesst man nach *Piria* Populin mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so löst es sich darin und nach einigen Augenblicken scheidet sich aus der Lösung eine neue Verbindung in kurzen Nadeln ab, das **Benzohelicin** $= C^{40}H^{20}O^{16}$. Dieses giebt beim Kochen mit caustischer Magnesia reines Helicin (siehe S. 350).

Anhang zum Populin:

Nitropopulinsäure $= HO, C^{14}H^{3}N^{2}O^{13} + 2aq.$

Unter diesem Namen hat in der neuesten Zeit *Stenhouse* eine Säure beschrieben, welche er durch Auskochen der Zweige von *Populus balsamifera* oder von *Populus nigra* mit Wasser und durch Digestion des zur Syrupconsistenz eingedampften wässerigen braunen Auszuges mit verdünnter Salpetersäure erhielt. Zugleich bilden sich hierbei auch Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure.

Die gereinigte Nitropopulinsäure krystallisirt theils in seidenartigen Nadeln, theils in farblosen harten Prismen, welche an der Luft gelb werden. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht mit blassgelber Farbe löslich, schmeckt erst stark sauer, dann adstringirend und

zuletzt bitter. Ihre wässerige Lösung färbt die Haut gelb, giebt mit Eisensesquichlorid eine dunkelroth, mit Eisenmonochlorid eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Wird die Nitropopulinsäure in einer Retorte mässig erhitzt, so sublimirt sie krystallinisch. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich und verbrennt mit heller Flamme. Sie ist ohne Zersetzung in verdünnter Schwefelsäure löslich; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Pikrinsalpetersäure, durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chloranil über. Durch Chlorkalklösung wird sie erst bei anhaltendem Sieden unter Bildung von Chlorpikrin (siehe dieses) zersetzt. Sie ist eine starke Säure und bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende, gelb gefärbte Salze, welche beim Erhitzen explodiren.

Die Nitropopulinsäure kann als **Binitrospiroylsäure** $= HO, C^{14}H^{3}$ $2(NO^{4}) O^{5} + 2$ aq. betrachtet werden. Sie verliert beim Trocknen im leeren Raume ihre zwei Aequivalente Krystallwasser und schliesst sich in ihrem Verhalten an die gewöhnliche Nitrospiroylsäure (siehe S. 253) an.

3. Cocculin, Pikrotoxin $= C^{10}H^{6}O^{4}$ $(C^{40}H^{24}O^{16})$.

Das Pikrotoxin findet sich in geringer Menge in den sogenannten Kokkelskörnern (den Samen von *Menispermum Cocculus*) und wird aus diesen dargestellt durch Auspressen der von den Schalen befreiten Körner und Ausziehen des hierdurch von dem fetten Oele befreiten Rückstandes mit Alkohol in der Wärme. Von dem erhaltenen Auszug wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, das Oel, welches sich hierbei abscheidet, abgenommen und die wässerige Flüssigkeit einige Zeit an einen warmen Ort gestellt, wobei sich unreines Pikrotoxin ausscheidet, das durch Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist gereinigt wird. — Das Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, äusserst stark bitter schmeckenden, vollkommen indifferenten, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte schwer, beim Kochen leichter löslichen Nadeln oder Blättchen. Es ist ein äusserst heftiges Gift und bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, die zum Fangen oder Betäuben der Fische benutzt werden. — Innerlich genossen bewirkt es schon in kleiner Dosis Schwindel, Ohnmacht, Zittern und unter Convulsionen den Tod. — In Säuren und Alkalien ist es leichter löslich, als in Wasser, doch konnte man keine bestimmten Verbindungen darstellen. Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

4. Columbin = $C^{42}H^{22}O^{14}$.

Das Columbin findet sich neben Berberin (siehe dieses) in der Wurzel von *Menispermum palmatum*, in der sogenannten Columbowurzel, und wird aus dieser durch Ausziehen mit 75% starkem Alkohol dargestellt. Der alkoholische Auszug wird destillirt, der Rückstand auf dem Wasserbade vollständig getrocknet, mit Wasser behandelt, die erhaltene dickliche trübe Lösung mehrmals mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt, die ätherische Schichte, welche das Columbin enthält, abgenommen, filtrirt und der Aether abdestillirt. Aus dem hierbei erhaltenen Rückstand krystallisirt das Columbin und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether ganz rein erhalten.

Das Columbin krystallisirt in deutlichen wasserhellen, geruchlosen, bitter schmeckenden, vollkommen indifferenten, in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte wenig, beim Kochen leichter auflöslichen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, rhombischen Prismen. Bei Zutritt der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit stark russender Flamme. Von Alkalien wird es sehr leicht aufgelöst und aus seiner Lösung durch Säuren wieder gefällt. — Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Columbin zu dem Pikrotoxin in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie das Populin zum Salicin.

Eine mit dem Columbin nahe verwandte Substanz wurde von *Bödeker* in geringer Menge in der Columbowurzel aufgefunden und **Columbosäure** = $HO, C^{42}H^{21}O^{11} + 3HO$ genannt. Sie bildet ein amorphes, gelbes, feuchtes Lackmuspapier röthendes, kaum in Wasser, am leichtesten in Alkohol lösliches Pulver.

5. Aesculin, Polychrom, Schillerstoff = $C^{42}H^{24}O^{26}$.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und **physiologisches Verhalten:** Das Aesculin findet sich hauptsächlich in der Rinde der Rosskastanie, *Aesculus Hyppocastanum* und kann aus dieser nach *Rochleder* und *Schwarz* am besten durch Auskochen mit Wasser gewonnen werden. Der wässerige Auszug wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, noch feucht in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das

gebildete Schwefelblei von der Flüssigkeit getrennt, diese auf dem Wasserbade bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich unreines Aesculin als Krystallbrei aus. Es wird auf Leinwand gesammelt, durch Pressen von der Mutterlauge befreit und durch 3—4maliges Umkrystallisiren aus kochendem 40procentigem Alkohol gereinigt. Zuletzt werden die Krystalle noch so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis ein Drittheil derselben aufgelöst ist.

Das Aesculin krystallisirt in blendend weissen, prismatischen, oft zu Kugeln vereinigten, geruchlosen, bitter schmeckenden, beim Erhitzen schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, mit heller Flamme verbrennenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, beim Kochen leichter, in Aether kaum löslichen Krystallen. Es ist besonders dadurch merkwürdig, dass seine wässerige Auflösung selbst in ausserordentlicher Verdünnung ein ausgezeichnetes schillerndes Farbenspiel zeigt, indem sie bei durchfallendem Lichte farblos oder schwach gelblich, dagegen bei auffallendem, reflectirtem Lichte betrachtet sehr schön blau gefärbt erscheint. Diese Erscheinung ist noch deutlich, wenn eine wässerige Lösung nur $^1/_{672}$ Theil ihres Gewichtes Aesculin enthält. Sie verschwindet augenblicklich nach Zusatz von Säuren, dagegen wird sie durch Zusatz von Alkalien wieder hervorgebracht und erscheint viel schöner als durch blosses Wasser. Das Aesculin scheint sehr schwach saure Eigenschaften zu besitzen; es wird von Alkalien gelb gefärbt und viel leichter aufgelöst als von blossem Wasser. Durch dreifach basisch essigsaures Bleioxyd wird es aus der wässerigen Lösung mit blassgelber Farbe gefällt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Aesculin ist gleich dem Salicin eine gepaarte Verbindung. Wird es daher einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt es analog dem Salicin hierbei in eine neue Substanz und eine eigenthümliche Zuckerart. Die Flüssigkeit wird zuerst gelb und es setzen sich nadelförmige Krystalle ab, deren Menge immer mehr zunimmt. Diese Krystale sind der neue Körper, das sogenannte **Aesculetin** $= C^{18}H^4O^6 + 2HO = C^{18}H^6O^8$. Sie werden in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Das Aesculetin krystallisirt in zarten, seidenartig glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen, in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht löslichen, beim Erhitzen schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln oder Blättchen. Das Aesculetin ist besonders dadurch

ausgezeichnet, dass es in Alkalien sehr leicht mit goldgelber Farbe auflöslich ist, dass überhaupt die geringste Menge Alkali seiner Lösung eine gelbe Farbe ertheilt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren wieder farblos gefällt. Löst man das Aesculetin in der kleinsten Menge von siedendem Ammoniak auf, so scheidet sich beim Erkalten ein Ammoniaksalz in glänzenden citrongelben Blättchen aus. Dasselbe verliert aber beim Liegen an der Luft das Ammoniak vollständig und wird wieder farblos. — Versetzt man eine wässerige Lösung von Aesculetin mit einer Bleizuckerlösung, so entsteht ein gelatinöser citrongelber Niederschlag, der beim Trocknen zu einer dem Gummigutt täuschend ähnlichen Masse einschrumpft. Durch Eisensesquichlorid wird die Lösung des Aesculetins dunkelgrün gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Auch das reine Aesculin löst sich mit grüner Farbe in der Siedhitze in Eisensesquichlorid, woraus hervorgeht, dass es hierbei zersetzt wird unter Bildung von Aesculetin. — Die **Zuckerart**, welche sich bei der Zersetzung des Aesculins durch verdünnte Schwefelsäure bildet, wird aus der Lösung, aus welcher das Aesculetin herauskrystallisirt ist, rein erhalten, indem man dieselbe zur Entfernung der Schwefelsäure zuerst mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, dann filtrirt, mit Kohle entfärbt und langsam verdampfen lässt. Man erhält dann schöne weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle $= C^{12}H^{13}O^{13}$. Diese schmecken ausserordentlich süss, viel süsser, als der gewöhnliche Traubenzucker. Eine alkalische Kupferoxydlösung wird schon in der Kälte augenblicklich zu Kupferoxydul reducirt.

Das Aesculin kann hiernach als eine Verbindung von wasserfreiem Aesculetin mit 2 Aeq. Rohrzucker betrachtet werden, denn:

$$
\begin{array}{ll}
1 \text{ Aeq. Aesculetin} & = C^{18}H^{4}O^{6} \text{ mit} \\
2 \text{ Aeq. Rohrzucker} & = C^{24}H^{20}O^{20} \text{ sind gleich} \\
\hline
1 \text{ Aeq. Aesculin} & = C^{42}H^{24}O^{26}.
\end{array}
$$

Unter Mitwirkung der Schwefelsäure wird das Aesculin in seine Bestandtheile zerlegt, doch werden hierbei noch 8 Aeq. Wasser aufgenommen, indem das sich ausscheidende Aesculetin, 2 Aeq. Krystallwasser und die 2 Aeq. Rohrzucker zusammen 6 Aeq. Wasser zur Bildung zweier Aequivalente der neuen Zuckerart $C^{12}H^{13}O^{13}$ bedürfen.

6. Arbutin $= C^{32}H^{22}O^{19}$.

In den Blättern der sogenannten Bärentraube, *Arctostaphylos Uva Ursi*, ist schon längere Zeit ein Bitterstoff entdeckt worden, der in der neuesten Zeit von *Kawalier* genauer untersucht wurde. Zu seiner Darstellung werden die Blätter mit Wasser ausgekocht, der Auszug zur Abscheidung der Gallussäure mit Bleizucker gefällt, die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Bleizuckers behandelt,

filtrirt, zur Syrupconsistenz eingedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach einigen Tagen scheidet sich das Arbutin aus und wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Das Arbutin krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser $= C^{32}H^{22}O^{19} + 2HO$ in langen, dünnen, zu Büscheln vereinigten, geruchlosen, bitter schmeckenden, beim Erhitzen schmelzenden und zu einer rissigen, farblosen, amorphen Masse erstarrenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, farblosen Prismen. Beim Erwärmen auf 100° verliert es die zwei Aeq. Krystallwasser.

Löst man das Arbutin in Wasser und lässt es in einem verschlossenen Gefässe mehrere Tage mit Emulsin gemengt in der Wärme stehen, so färbt es sich röthlich und zersetzt sich in einen neuen Körper und in eine Zuckerart, ähnlich wie das Salicin und das Aesculin.

Das **Arctuvin** $= C^{20}H^{10}O^{7}$ wird durch Ausziehen der gegohrenen Flüssigkeit mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung gewonnen; es krystallisirt in 4—6 Linien langen, 2—3 Linien breiten, vierseitigen, bittersüss schmeckenden, schmelzbaren, bei vorsichtigem Erhitzen selbst sublimirbaren, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Wird die Lösung des Arctuvins mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich erst indigoblau, dann aber schnell grün und zuletzt braungelb. — Versetzt man Arctuvin mit Ammoniak und setzt man dieses Gemenge der Einwirkung der Luft aus, so entsteht nach und nach ein schwarzer, nach dem Trocknen grau erscheinender Körper, das sogenannte **Arctuvein** $= C^{20}H^{10}N^{3}O^{20}$.

Die **Zuckerart**, die sich zugleich bei der Zersetzung des Arbutins bildet, ist $= C^{12}H^{14}O^{14}$; sie kann in Krystallen erhalten werden.

Das Arbutin kann hiernach im krystallisirten Zustande als eine Verbindung betrachtet werden von Arctuvin mit Zucker, denn:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ Aeq. Arctuvin} & = C^{20}H^{10}O^{7} \text{ mit} \\ 1 \text{ Aeq. Zucker} & = \underline{C^{12}H^{14}O^{14}} \text{ sind gleich} \end{array}$$

$$1 \text{ Aeq. krystallisirtes Arbutin} = C^{32}H^{24}O^{21} = C^{32}H^{22}O^{19} + 2HO.$$

7. Aloin, Aloëbitter $= C^{34}H^{18}O^{14}$.

Dieser Bitterstoff findet sich in den verschiedenen Arten der *Aloë* und kann nach *T.* und *H. Shmith* am besten durch Concentration des wässerigen, kalt bereiteten Auszuges der im Handel vorkommenden Barbadoes-Aloë im luftleeren Raume, wobei es sich krystallinisch ausscheidet, gewonnen werden. — Aus der Socotrin- und der Cap-Aloë konnte

Stenhouse das Aloin nicht erhalten. Das ausgeschiedene Aloin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser von höchstens 65° Wärme gereinigt.

Das reine Aloin krystallisirt in blassgelben, kleinen, sternförmig gruppirten, vollkommen indifferenten, anfangs süsslich, dann stark bitter schmeckenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leicht mit blassgelber Farbe löslichen Nadeln. Es ist das wirksame Princip der Aloë.

Wird das Aloin länger als 6 Stunden auf 100° erwärmt, so verliert es fortwährend an Gewicht und verwandelt sich in ein braunes Harz, welche Zersetzung bei 150° noch rascher erfolgt. — Wird das Aloin der trockenen Destillation unterworfen, so sersetzt es sich, da es nicht flüchtig ist und liefert neben harzartigen Substanzen ein flüchtiges aromatisch riechendes Oel.

Wird das Aloin mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien übergossen, so löst es sich in diesen leicht mit orangegelber Farbe zu Flüssigkeiten, welche sich an der Luft unter lebhafter Sauerstoffabsorption, wobei das Aloin oxydirt und zersetzt wird, rasch dunkler färben.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Aloin Brom, so bildet sich neben Bromwasserstoff **Bromaloin** $= C^{34}H^{15}Br^{3}O^{14}$, welches in gelben sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Behandelt man Aloin mit warmer starker Salpetersäure, so bildet sich nach *Stenhouse* nur die sogenannte **Chrysamminsäure** $= HO, C^{14}HN^{2}O^{11} = C^{14}H^{2}N^{2}O^{12}$, welche nach *Schunck* und *Mulder* neben Pikrinsalpetersäure (siehe diese) und andern Säuren (siehe unten) auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die im Handel vorkommende Aloë gebildet wird. 1 Thl. Aloë wird nach *Mulder* mit 8 Thln. Salpetersäure bis zu beendigter Einwirkung erhitzt, die Flüssigkeit bis zur Ausscheidung eines gelben Pulvers eingedampft; zu der abgekühlten Flüssigkeit wird Wasser gesetzt und das ausgeschiedene gelbe Pulver mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt. Aus der siedend heissen Lösung scheidet sich die Chrysamminsäure beim Erkalten aus, während eine andere Säure, die Aloëtinsäure (siehe unten), gelöst bleibt.

Die Chrysamminsäure, auch **Polychromsäure** genannt, erscheint in eigenthümlich metallisch glänzenden, schillernden, grünlich-gelben, ganz kleinen Schuppen. Sie ist in kaltem und kochendem Wasser kaum löslich, ertheilt aber dem Wasser einen stark bittern Geschmack und eine purpurrothe Farbe. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht, mit den Metalloxyden bildet sie schwer lösliche, krystallisirbare, goldgrün glänzende, beim Erhitzen meist heftig verpuffende, schön aussehende Salze.

Die Chrysamminsäure erleidet interessante Zersetzungen. Wird sie bei 100° in einem Strome von trockenem Ammoniakgas erhitzt, so verwandelt sie sich in **Chrysammid** $= C^{14}H^{4}N^{3}O^{11}$,

eine mit den Basen verbindbare violette Substanz, die nicht weiter beschrieben worden ist. — Wird die Chrysamminsäure mit Kali oder Natron und Wasser erwärmt, so erhält man eine braune Auflösung, aus welcher sich eine braune Substanz, die **Chrysatrinsäure** $= C^{24}H^{6}N^{3}O^{15}$ abscheiden lässt. — Erhitzt man Chrysamminsäure mit Schwefelsäurehydrat zum Sieden, so bildet sich rasch unter stürmischer Entwicklung von salpetriger Säure eine neue violette Substanz, das **Chryjodin** $= C^{56}H^{8}N^{3}O^{28}$. Dieses ist in verdünnter Kalilauge schwer zu einer violetten Flüssigkeit löslich, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder als violette Gallerte gefällt. Durch Ammoniak wird es in zwei neue indigoblaue Körper übergeführt, in das **Chryjod-Amid** $= C^{28}H^{8}N^{5}O^{13}$, welches in Ammoniak unauflöslich ist, und in das **Chryjod-Ammoniumoxyd** $= C^{28}H^{10}N^{4}O^{13}$, welches sich in Ammoniak leicht auflöst. — Erwärmt man Chrysamminsäure mit Ammoniak und leitet man hierzu Schwefelwasserstoffgas, so entsteht erst eine violette, später eine blaue Flüssigkeit und beim Eindampfen derselben erhält man das **Chrysindin-Ammoniumoxyd** $= C^{28}H^{8}N^{6}O^{13}$. Löst man Chrysamminsäure in Ammoniak und leitet man in der Siedhitze Schwefelwasserstoffgas in die Lösung, so erhält man das blau gefärbte **Chrysind-Amid** $= C^{28}H^{9}N^{5}O^{18}$.

Ausser der Chrysamminsäure erhält man bei der Behandlung der Aloë mit Salpetersäure noch einige andere Säuren, nämlich:

Die **Aloëtinsäure** $= HO, C^{14}H^{2}N^{2}O^{10}$. Diese bleibt in der alkoholischen Lösung, aus welcher sich beim Erkalten die Chrysamminsäure (siehe oben S. 358) abgeschieden hat und wird beim Eindampfen derselben gewonnen; sie ist ein krystallinisches, orangegelbes, bitter schmeckendes, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Mit den Basen ist sie verbindbar, von Ammoniak wird sie mit violetter Farbe aufgelöst. Leitet man trockenes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur oder selbst einige Grade unter 0° über die Aloëtinsäure, so findet eine Explosion statt. Leitet man durch sehr viel atmosphärische Luft verdünntes Ammoniakgas über diese Säure, so bildet sich **Aloëtinamid** $= C^{14}H^{5}N^{3}O^{10}$ als dunkelrothe Substanz. Lässt man Wasser und Zinnmonochlorid auf die Aloëtinsäure einwirken, so bildet sich **Hydroaloëtinsäure** verbunden mit Zinnbioxyd $= SnO^{2}, C^{14}H^{4}N^{2}O^{11}$ als dunkelviolettes schweres Pulver. Behandelt man die Aloëtinsäure mit siedender Salpetersäure, so geht sie in Chrysamminsäure über.

Die **Aloërinsäure** $= HO, C^{14}H^{3}NO^{12}$ ist in der Mutterlauge enthalten, aus welcher sich das Gemenge von Chrysamminsäure und Aloëtinsäure als gelbes Pulver ausgeschieden hat. Diese Lauge ist braun gefärbt und enthält zugleich noch Oxalsäure und überschüssige Salpetersäure. Sie wird mit kohlensaurer Kalkerde zur Abscheidung der Oxalsäure gesättigt und aus der abfiltrirten Lösung durch essigsaures Bleioxyd dann die Aloërinsäure gefällt. Diese Säure bildet mit den schweren Metalloxyden braune unlösliche, mit den Alkalien braune lösliche, nicht krystallisirbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie zuerst in Aloëtinsäure und bei länge-

rer Einwirkung in Chrysamminsäure, welche stets das Endproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloin oder die Aloë ist, übergeführt.

8. Smilacin, Sassaparillin, Pariglin = $C^{18}H^{15}O^{6}$.

Das Smilacin ist wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil der Sassaparillwurzel (von *Smilax Sassaparilla*); nach *Buchner* findet es sich auch in der Rinde von *China nova*. Zu seiner Darstellung bereitet man sich einen alkoholischen Auszug der Sassaparillwurzel, destillirt den Alkohol bis auf zwei Dritttheile seines Volumens ab, digerirt den Rückstand 24 Stunden lang mit Thierkohle, filtrirt warm und lässt die abfiltrirte Flüssigkeit längere Zeit stehen, wobei das Smilacin in kleinen, farblosen, strahlig gruppirten, in kaltem Wasser nicht, in siedendem wenig, am leichtesten in kochendem Alkohol und in Aether löslichen, den Lösungen einen herben, ekelhaft bittern Geschmack ertheilenden, vollkommen indifferenten, beim Erhitzen schmelzenden, sich in höherer Temperatur zersetzenden Nadeln herauskrystallisirt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Smilacin erst dunkelroth, dann violett und zuletzt blassgelb gefärbt. In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich und krystallisirt hieraus in kleinen seidenglänzenden prismatischen Krystallen. Durch Chlor wird es in eine gelbe krystallinische Substanz verwandelt.

9. Absynthiin, Wermuthbitter = $C^{16}H^{11}O^{5}$.

Der Bitterstoff des Wermuthkrautes (*Artemisia Absynthium*) wird nach *Luck* dargestellt, indem man das Kraut mit 80procentigem Alkohol auszieht, von dem Auszug den Alkohol abdestillirt, den syrupdicken Rückstand mit Aether schüttelt, die ätherische Flüssigkeit wieder destillirt und den Rückstand, welcher ein zähes Gemenge von Absynthiin mit einem braunen sauren Harze ist, zur Entfernung des Harzes mit Wasser, welchem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, behandelt. Das ungelöst gebliebene Absynthiin wird hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt, mit Wasser ausgewaschen, in Weingeist gelöst, die Lösung so lange mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt, als noch eine Trübung er-

folgt, von dem Niederschlage abfiltrirt und durch die abfiltrirte Flüssigkeit, zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes, Schwefelwasserstoffgas geleitet. Man trennt das gefällte Schwefelblei, versetzt die abfiltrirte Flüssigkeit mit wenig Wasser und dampft ein, wobei sich das Absynthiin in gelben harzigen Tropfen abscheidet, die beim Uebergiessen mit Wasser erst undurchsichtig werden und nach einigen Tagen oder Wochen zu gelben undeutlich krystallinischen Massen erstarren.

Das Absynthiin ist in Wasser wenig, in Aether etwas mehr, in Alkohol leicht löslich. Es schmeckt intensiv bitter, reagirt etwas sauer und löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Mit kalter Schwefelsäure übergossen, bildet es eine röthlichgelbe Lösung, welche an der Luft indigblau wird und dann mit Wasser einen nicht mehr bitter schmeckenden graugrünen Niederschlag giebt.

10. Antiarin, Upasbitter = $C^{14}H^{10}O^{5}$.

Dieser Bitterstoff wurde von *Mulder* in dem *Upas-Anthiar* *), womit die Indianer ihre Pfeile vergiften, aufgefunden. Nach *Mulder* kocht man zu seiner Darstellung das getrocknete Upas-Anthiargift mit Alkohol aus, lässt den alkoholischen Auszug erkalten, giesst die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze sorgfältig ab und dampft sie auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus, welches das Antiarin auflöst, concentrirt die wässerige Lösung und lässt sie einige Zeit ruhig stehen. Es scheidet sich dann unreines Antiarin

*) Das *Upas-Anthiar* wird von einem, besonders auf den Inseln der Philippinen und Molukken häufig wachsenden grossen Baume, dem *Pohon-Upas*, der *Anthiaris toxicaria Lesch*, zu der Familie der *Artocarpeen* gehörend, gewonnen. Es ist hauptsächlich in der Rinde des Stammes enthalten und fliesst aus, wenn man Einschnitte in den Stamm macht. Es bildet eine feste rothbraune Masse von Wachsconsistenz, schmeckt sehr stark bitter, löst sich in Wasser nur zu einer braunen Emulsion, in Weingeist vollständig, in Aether wenig auf. Innerlich genossen oder durch eine Wunde in das Blut gebracht, bewirkt es unter Convulsionen den Tod und ist eines der fürchterlichsten Gifte, die man kennt. Seine giftigen Wirkungen verdankt es dem Antiarin.

aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das reine Antiarin krystallisirt in weissen, glimmerartig glänzenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether beinahe unauflöslichen, in verdünnten Säuren löslichen, bei 220° zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, indifferenten, luftbeständigen, geruchlosen, bitter schmeckenden (?) Blättchen. Das Antiarin ist ein ausserordentlich heftiges Gift, es bewirkt Erbrechen, Convulsionen und in sehr kurzer Zeit den Tod; es ist daher der wirksame Bestandtheil des Upas-Anthiargiftes.

11. Quassiin = $C^{20}H^{12}O^{6}$.

Das Quassiin ist der Bitterstoff des Quassiaholzes, welches von *Quassia amara, excelsa* etc. abstammt. Es wird aus dem geraspelten Holze am besten dargestellt, wenn man das Holz mit viel Wasser auskocht, den erhaltenen Auszug filtrirt und durch Eindampfen concentrirt. Die concentrirte Flüssigkeit wird hierauf 24 Stunden lang mit Kalkhydrat (Kalkmilch) digerirt, dann filtrirt und die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade bis ziemlich zur Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wird mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, von diesem Auszug der Alkohol abdestillirt und der Rückstand so oft, zur Entfernung des noch vorhandenen Farbstoffes, in wasserfreiem Alkohol gelöst und dann die Lösung mit Aether versetzt, bis sich nach Zusatz des Aethers keine braune Masse mehr ausscheidet und bis sich, nach dem Verdampfen des Aethers unter Zusatz von wenig Wasser, krystallinisches Quassiin ausscheidet.

Das Quassiin krystallisirt aus wasserhaltiger Flüssigkeit in zarten, undurchsichtig-weissen, sehr kleinen, zusammenhängenden, in Wasser schwer, in absolutem Alkohol leicht löslichen, in der Wärme schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, luftbeständigen, geruchlosen, ausserordentlich intensiv und anhaltend bitter schmeckenden Krystallen. Beim Verdampfen seiner alkoholischen Lösung bleibt es als amorphe firnissähnliche Masse zurück. Das Quassiin ist indifferent, doch wird seine Löslichkeit durch Säuren und Alkalien vermehrt.

12. Cnicin = $C^{28}H^{18}O^{10}$.

Das Cnicin findet sich in *Centaurea benedicta*, sowie in vielen anderen *Centaurea*-Arten und mit diesen verwandten Pflanzen. Es krystallisirt in seidenglänzenden, das polarisirte Licht stark nach rechts ablenkenden, weissen, luftbeständigen, beim Erwärmen schmelzenden, geruchlosen, rein und stark bitter schmeckenden, in Wasser und Aether kaum, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. — Von Salzsäure wird das Cnicin mit grüner, beim Erwärmen braun werdender, von Schwefelsäure mit blutrother Farbe aufgelöst. — Dieselbe Zusammensetzung wie das Cnicin besitzt das nun folgende Olivil und es scheinen diese beiden Stoffe auch in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit einander zu besitzen.

13. Olivil = $C^{28}H^{18}O^{10}$.

Das Olivil ist in dem sogenannten Olivenbaum-Gummi, einem harzigen Safte, der freiwillig aus dem im südlichen Italien und Spanien wildwachsenden Olivenbaume ausfliesst und dann zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, enthalten. Zu seiner Darstellung zieht man dieses Olivenbaum-Gummi zuerst mit Aether aus und behandelt dann den im Aether ungelöst gebliebenen Rückstand mit kochendem Alkohol, welcher das Olivil aufnimmt und damit eine Lösung bildet, die beim Erkalten zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt.

Das Olivil krystallisirt in kleinen, weissen, luftbeständigen, bei 118—120° schmelzenden und zu einer amorphen harzigen Masse erstarrenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, geruchlosen, bittersüss schmeckenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leichter löslichen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und daher = $C^{28}H^{18}O^{10} + 2HO$ sind. Beim Schmelzen verlieren die Krystalle ihr Wasser.

Von Salzsäure wird das Olivil mit grüner Farbe gelöst, bei allmäligem Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht aber ein dicker dunkelrother Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst das Olivil mit blutrother Farbe, die immer dunkler und endlich schwarz wird. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Olivil unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure zu Oxalsäure. — Beim Erhitzen wird das Olivil zerstört und es sublimirt **Brenzolivilsäure** = $C^{20}H^{13}O^{5}$.

14. Physalin = $C^{28}H^{16}O^{10}$.

Das Physalin ist in der neuesten Zeit von *Dessaigne* in allen Theilen der, unter dem Namen Judenkirsche bekannten *Physalis Alkekengi* aufgefunden worden und es kommt in seiner Zusammensetzung sehr nahe mit dem Cnicin und Olivil überein. Zu seiner Darstellung erschöpft man die Blätter der *Physalis Alkekengi* im Verdrängungsapparate mit Wasser, filtrirt die wässerige Lösung und schüttelt sie mehrere Male nach einander mit Chloroform, welches das Physalin aufnimmt. Die Chloroformlösung wird dann auf dem Wasserbade destillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und aus derselben durch Zusatz von Wasser das Physalin gefällt.

Das Physalin ist ein lockeres, weisses oder schwach gelblich-weisses, unkrystallinisches, geruchloses, beim Reiben stark electrisch werdendes, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas mehr, in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Aether beinahe unlösliches, anfangs wenig, später sehr stark und anhaltend bitter schmeckendes Pulver. Bei 180° erweicht es, ohne zu schmelzen, bläht sich dann auf und verbrennt ohne Rückstand mit russender Flamme.

15. Limonin = $C^{42}H^{25}O^{13}$ (?).

Das Limonin ist der bittere Stoff der Citronen- und Apfelsinen-Kerne und wird aus diesen auf die Weise dargestellt, dass man die nicht geschälten Kerne mit Wasser zu einem Teige zerquetscht und diesen mit kaltem Weingeist übergiesst und längere Zeit stehen lässt. Der sich hierbei bildende weingeistige Auszug wird zur Entfernung des Alkohols destillirt, der Rückstand heiss filtrirt und zum Erkalten ruhig hingesetzt. Es scheidet sich dann das Limonin in weissen, mikroskopisch kleinen, rhombischen, luftbeständigen, bei 244° zu einer gelbgefärbten, klaren, harzigen (beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrenden) Flüssigkeit schmelzenden, in Wasser, Aether und Ammoniak kaum, in Alkohol leicht, in reiner Kalilauge am leichtesten löslichen, indifferenten Krystallen aus. Das Limonin ist sehr beständig; beim Erhitzen zersetzt es sich. Durch Salpetersäure, sowie durch ein Ge-

menge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure soll es nicht verändert werden. Essigsäure löst es auf und aus der Lösung krystallisirt es unverändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, doch soll es nach Zusatz von Wasser wieder unverändert niederfallen.

16. Digitalin = $C^{10}H^{9}O^{4}$ = $C^{20}H^{18}O^{8}$.

Das Digitalin ist der Bitterstoff, der sich in den Arten der Pflanzengattung *Digitalis*, besonders in *Digitalis purpurea* und zwar nicht nur in den Blättern, wie man früher annahm, sondern in allen Theilen der Pflanze und, wie *Buchner* gezeigt hat, in grösster Menge in den Samen nebst einem fetten trocknenden Oele findet. — Nach *Homolle* gewinnt man das Digitalin auf die Weise, dass man die getrockneten Blätter dieser Pflanze im zerstossenen Zustande in einem Verdrängungsapparate mit Wasser erschöpft, den wässerigen Auszug zur Fällung der im „Fingerhute" enthaltenen Säuren (Digitalsäure) so lange mit dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung des überschüssigen Bleies, der vorhandenen Kalkerde und Magnesia mit kohlensaurem Natron, mit Oxalsäure und mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak versetzt und endlich aus der, von den hierdurch gefällten Niederschlägen getrennten Flüssigkeit das Digitalin mit einer Lösung von Gerbsäure ausgeschieden als Digitalin-Gerbsäure. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, etwas mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier ausgepresst, noch feucht mit $\frac{1}{5}$ Theil seines Gewichtes fein zerriebener Bleiglätte gemischt und der hierbei entstandene Brei bei gelinder Wärme getrocknet. Der trockene Rückstand wird mit Weingeist behandelt, worin sich das Digitalin auflöst, während gerbsaures Bleioxyd zurückbleibt. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt unreines Digitalin zurück. Dieses wird mit einem Gemenge von Aether und wenig Alkohol behandelt und die ätherische Lösung giebt dann beim Verdampfen reineres Digitalin.

Das Digitalin ist erst in der neueren Zeit besonders von *Walz* genauer studirt worden. Wie es gewöhnlich dargestellt wird, ist es nach *Walz* noch mit zwei anderen Körpern

vermengt, von welchen es dadurch gereinigt wird, dass man es zuerst mit Aether und nachher mit viel kaltem Wasser behandelt. Was hierbei zurückbleibt, ist das reine Digitalin. Dieses erscheint als warzig krystallinische, weisse, in Wasser und Aether kaum, in kochendem absolutem Alkohol und Ammoniak leicht lösliche, ausserordentlich ekelhaft bitter schmeckende, geruchlose, sehr giftig wirkende, bei 140° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende, entzündbare Salzmasse. Es wird aus seinen Lösungen durch Gerbsäure gefällt, doch ist der Niederschlag in heissem Wasser löslich. Das Digitalin verhindert die Gährung des Zuckers, es wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkel rothbraun gefärbt und bei Zusatz von Wasser entsteht eine olivengrüne Färbung. In concentrirter Salzsäure löst es sich in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird aber die Lösung bräunlichgrün. — Ausser dem reinen Digitalin hat nun *Walz* noch folgende zwei, zu dem Digitalin in naher Beziehung stehende Körper aufgefunden:

Digitalosin = $C^{19}H^{16}O^{9}$ ist der Stoff, der aus dem mit Aether behandelten rohen Digitalin durch Behandlung mit kaltem Wasser ausgezogen werden kann. Es erscheint als eine amorphe, gelbliche, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether beinahe unlösliche Masse. Sein Geschmack ist viel stärker und ekelhafter bitter, als der des reinen Digitalins. Von Ammoniak wird es mit rosarother, später bräunlich werdender Färbung aufgelöst. Durch Schwefelsäure wird es rothgelb und beim Verdünnen mit Wasser schmutzig grün-braun gefärbt. Salzsäure löst es ohne Zersetzung. Die Lösungen des Digitalosins werden nur durch Gerbsäure, sonst durch kein Reagens gefällt. Gerbsäure erzeugt einen blendend weissen flockigen Niederschlag, der sich bald zu einem durchsichtigen Harze zusammenballt.

Digitalicrin = $C^{11}H^{10}O^{3}$ = $C^{22}H^{20}O^{6}$ ist der Stoff, der dem rohen Digitalin beim Behandeln mit Aether entzogen wird; er bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ölartige, beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrenden Flüssigkeit zurück. Das Digitalicrin schmeckt ausserordentlich und anhaltend kratzend und bitter, es ist in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen schmilzt es und bei 150° zersetzt es sich.

17. Gratiolin = $C^{21}H^{18}O^{7}$.

Das Gratiolin ist der Bitterstoff der *Gratiola officinalis*. Es kann aus dieser Pflanze auf ähnliche Weise dargestellt werden, wie das Digitalin aus *Digitalis purpurea*. Aus der

wässerigen Lösung krystallisirt es in atlasglänzenden Nadeln, aus der alkoholischen in mehr warzenförmigen Krystallen. Das Gratiolin ist weiss, riecht schwach, schmeckt anfangs wenig, später intensiv bitter. In Wasser und Aether ist es nur sehr wenig, in Alkohol leichter auflöslich.

Neben dem Gratiolin finden sich in der *Gratiola*, ausser Gerbsäure und einer flüchtigen, der Baldriansäure ähnlichen Säure, noch zwei mit dem Gratiolin in sehr naher Beziehung stehende Bitterstoffe (*Walz*), nämlich:

Gratiosolin = $C^{18}H^{16}O^{10}$. Dieses erscheint als morgenrother, vollkommen amorpher, eigenthümlich riechender, sehr stark und ekelhaft bitter schmeckender, in Aether schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper.

Gratiolacrin = $C^{23}H^{20}O^{5}$. Dieses ist harzartig, rothbraun, amorph, schmilzt bei 60°, löst sich in Aether mit goldgelber, in Alkohol mit braunrother Farbe, in Wasser fast gar nicht auf, riecht eigenthümlich und schmeckt lange anhaltend kratzend brennend.

18. Saponin, Struthiin, Githagin = $C^{26}H^{23}O^{8}$.

Das Saponin scheint der Bestandtheil vieler verschiedener Pflanzen zu sein. Es ist besonders in der Quillayrinde, welche von der in die Familie der *Polygoneen* gehörenden *Quillaja saponaria* abstammt, in der sogenannten von *Gypsophila struthium* abstammenden Seifenwurzel, in der Wurzel von *Saponaria officinalis*, in den Samen von *Agrostemma Githago* (Githagin) u. s. w. aufgefunden worden. — Zu seiner Darstellung zieht man die zerstossene Seifenwurzel einige Male mit kochendem 50procentigem Alkohol aus, filtrirt die Auszüge siedend heiss und erhält beim Erkalten derselben das Saponin, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist noch gereinigt wird und dann als rein weisses, unkrystallinisches, geruchloses, scharf kratzend und anhaltend schmeckendes, in Wasser in jedem Verhältniss, in Alkohol und in der Siedhitze wenig, in Aether gar nicht lösliches Pulver erscheint. Das Saponin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es in der geringsten Menge in Wasser gelöst, der wässerigen Lösung die Fähigkeit ertheilt, ausserordentlich stark, wie Seifenwasser zu schäumen und es dient in dieser Beziehung, um viele Körper, indem sie mit einer verdünnten Saponinlösung

geschüttelt werden, wie z. B. Quecksilber, Harze, Oele u. s. w. in einen fein vertheilten Zustand überzuführen. — Das Saponin soll giftige Wirkungen auf den Organismus ausüben; sein Staub erregt beim Einathmen heftiges Niesen.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich das Saponin unter Aufblähen und verbrennt mit Flamme und unter Verbreitung eines sehr dicken, angenehm riechenden Rauches; es ist nicht flüchtig. — Von Salpetersäure wird es zuerst in eine eigenthümliche unlösliche coagulirte Masse, später in Harz und Schleimsäure (?) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien geht es in eine schwache Säure, die **Saponsäure** = $C^{26}H^{23}O^{12}$ über.

Wahrscheinlich identisch mit dem Saponin ist der eigenthümliche Körper, den man in den verschiedenen *Polygala*-Arten, besonders in der Wurzel von *Polygala Senega* findet, und **Senegin**, **Polygalin**, **Polygalasäure** genannt hat, und welcher in seinen Eigenschaften fast vollständig mit dem Saponin übereinstimmt. Er soll in kaltem Wasser nur langsam, dagegen schnell und leicht in heissem Wasser löslich sein und eine Zusammensetzung besitzen = $C^{22}H^{18}O^{11}$.

B. Gruppe der Süssstoffe.

Die Süssstoffe werden in der Natur hauptsächlich im Pflanzenreiche, einige jedoch auch im Thierreiche angetroffen. Die in den Pflanzen vorkommenden finden sich theils nur in einer besondern Pflanzengattung, wie z. B. das Sorbin in den Vogelbeeren, der Quercit in den Eicheln; oder sie sind allgemeine Bestandtheile des Pflanzenreiches, wie der Rohrzucker, Fruchtzucker und Traubenzucker, und finden sich in den verschiedensten Theilen, den Wurzeln, dem Stamme, den Blättern, den Früchten u. s. w. der Pflanzen. — Die bis jetzt in dem Thierreiche ausschliesslich aufgefundenen Süssstoffe, wie der Milchzucker und der Inosit, bilden Hauptbestandtheile gewisser Theile des Thierreichs. — Bis jetzt lassen sich folgende Substanzen in die Gruppe der Süssstoffe einreihen:

1. Glycyrrhizin . = $C^{16}H^{12}O^{16}$
2. Glycerin = $C^{6}H^{8}O^{6}$
3. Mannit = $C^{12}H^{14}O^{12}$
4. Phycit = $C^{12}H^{15}O^{12}$
5. Dulcose = $C^{10}H^{12}O^{10}$

6. Quercit $= C^{12}H^{12}O^{10}$
7. Sorbin $= C^{12}H^{12}O^{12}$
8. Inosit $= C^{12}H^{12}O^{12} + 4\,aq.$
9. Milchzucker . $= C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,aq.$
10. Rohrzucker . . $= C^{12}H^{10}O^{10} + aq.$
11. Traubenzucker $= C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,aq.$
12. Fruchtzucker . $= C^{12}H^{12}O^{12}$.

Schon ein flüchtiger Blick auf diese Reihe lässt uns die auffallende Uebereinstimmung entdecken, welche die darin zusammengestellten Körper in Bezug auf ihre Zusammensetzung zeigen, und in der That finden wir bei näherer Prüfung, dass dieselben sämmtlich in einem mehr oder weniger nahen Zusammenhange zu einander stehen und mehrere derselben lassen sich sogar in einander überführen. — Die ersten fünf Glieder sind dadurch ausgezeichnet, dass sie gleich viele Aequivalente Kohlenstoff und Sauerstoff, dagegen entweder mehr oder weniger Aequivalente Wasserstoff enthalten. So weit sie untersucht sind, wirken sie nicht auf den polarisirten Lichtstrahl ein und lassen sich nicht in Gährung überführen. Das sechste Glied enthält eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffaequivalenten, dagegen 2 Aeq. Sauerstoff weniger und ist ebenfalls nicht gährungsfähig. — Die sechs letzten Glieder bilden einen Theil der sogenannten **Kohlehydrate** (siehe Einleitung in die Gruppe der in Zucker überführbaren Neutralstoffe), indem sie eine gleiche Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffaequivalenten enthalten und daher als Hydrate von Kohlenstoff betrachtet werden könnten. Die vier letzten derselben verändern die Polarisationsebene und lassen sich theils direct, theils indirect in Gährung versetzen.

Die Constitution der Süssstoffe ist uns zur Zeit noch so gut wie ganz unbekannt. Wir kennen nur die empirische Formel derselben, sind aber nicht im Stande, uns über ihre rationelle Zusammensetzung irgend eine klare Vorstellung zu machen. Gewöhnlich betrachtet man die Süssstoffe als ziemlich complicirt zusammengesetzte, sogenannte ternäre Substanzen und allerdings sprechen hierfür die mannigfachen Zersetzungsproducte, welche bei der Einwirkung der verschiedenen Agentien auf dieselben entstehen. — In den Eigenschaften stimmen die Süssstoffe besonders darin überein, dass sie alle einen mehr oder weniger süssen Geschmack

besitzen und dass sie nicht ohne Zersetzung flüchtig sind (nur das Glycerin macht hiervon eine Ausnahme); sonst besitzen sie sehr verschiedene Eigenschaften. Die einen sind flüssig oder wenigstens unkrystallisirbar; die andern sind fest und besitzen in hohem Grade das Vermögen, zu krystallisiren. Alle Süssstoffe sind gänzlich indifferent und nur wenige derselben können mit anderen Körpern Verbindungen bilden, welche dann gewöhnlich sehr unbeständig sind. Die Süssstoffe sind alle farblos und lösen sich alle leicht in Wasser, doch nur theilweise in Alkohol auf. Die Süssstoffe sind nicht giftig, im Gegentheil können einige derselben als wirkliche Nahrungsmittel betrachtet werden, welche besonders zur Unterhaltung der Respiration und vielleicht auch zur Bildung von Fett im thierischen Organismus verwandt werden. Mehrere Süssstoffe besitzen eine bedeutende Anwendung, theils als Nahrungsmittel, theils als Medicamente, theils auch zur Darstellung von Alkohol oder überhaupt von spirituösen Getränken.

1. Glycyrrhizin, Süssholzzucker = $C^{16}H^{12}O^{6}$ oder = $C^{36}H^{24}O^{14}$.

Das Glycyrrhizin findet sich wahrscheinlich in verschiedenen Pflanzen, besonders aber in der sogenannten Süssholzwurzel, welche von *Glycyrrhiza echinata* und *Gl. glabra* abstammt. Es wird aus dieser auf die Weise rein dargestellt, dass man die Wurzel mit Wasser auskocht, zu dem erhaltenen Auszug nur so viel basisch essigsaures Bleioxyd hinzutröpfelt, dass die Flüssigkeit nicht neutral wird und dann den erhaltenen gelblich-weissen voluminösen Niederschlag, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen worden ist, in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nachdem man die erhaltene schwarze Flüssigkeit aufgekocht hat, trennt man das gebildete Schwefelblei durch Filtration, dampft die klare Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockniss ein, löst den Rückstand wieder in Alkohol, filtrirt und dampft wieder ein, wobei das reine Glycyrrhizin zurückbleibt.

Das Glycyrrhizin ist hellgelb, nicht krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist geruchlos, schmeckt eigenthümlich süss und zugleich kratzend, schmilzt bei 200°, und, da es nicht flüchtig ist, in höherer Temperatur zer-

stört. Das Glycyrrhizin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es sehr verbindungsfähig ist; es vereinigt sich sowohl mit Basen und Säuren, als auch mit Salzen. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Glycyrrhizin mit der Lösung eines Metalloxydsalzes, so erhält man Niederschläge, welche aus Glycyrrhizin und dem zugesetzten Salze bestehen. — Auch durch concentrirte Schwefelsäure wird es aus seinen Auflösungen gefällt, und erscheint dann nach dem Auswaschen und Trocknen als dunkelbraune durchsichtige, süss schmeckende, in Wasser wenig lösliche Masse (schwefelsaures Glycyrrhizin), welche 7,34 Procente Schwefelsäure enthält. — Durch Salpetersäure wird das Glycyrrhizin in eine explosive Substanz umgewandelt.

2. Glycerin, Oelsüss $= C^6H^8O^6 = C^6H^7O^5 + HO$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Glycerin, früher auch *Scheele*'sches Süss genannt, wird in der Natur sehr selten fertig gebildet (z. B. als Glycerinphosphorsäure im Eigelb) angetroffen, dagegen entsteht es bei der Verseifung der Fette (siehe S. 221) in grosser Menge, und ist dann, nachdem die gebildete Seife durch Zusatz eines Salzes ausgeschieden worden, in der alkalischen, salzigen, von der Seife getrennten Flüssigkeit, der sogenannten Unterlauge (siehe S. 222) enthalten. Das Glycerin ist jedoch kein wirklicher Bestandtheil der Fette, wie man früher glaubte, sondern es entsteht erst aus der nicht im isolirten Zustande darstellbaren hypothetischen Fettbasis, dem sogenannten Glycyloxyd oder Lipyloxyd $= C^3H^2O$ (siehe S. 212) auf die Weise, dass in dem Momente, wo bei der Verseifung das Alkali die Säuren der Fette aufnimmt und die Basis, das Glycyloxyd ausscheidet, je zwei Aequivalente des letzteren zusammen die Bestandtheile von vier Aequivalenten Wasser aufnehmen und damit das Glycerin bilden, denn:

2 Aeq. Glycyloxyd $= C^6H^4O^2$ und
4 Aeq. Wasser . . $= H^4O^4$ sind gleich

1 Aeq. Glycerin . $= C^6H^8O^6$.

Zur Darstellung des Glycerins kann man am besten die oben genannte Unterlauge, also die von der Seife getrennte

alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche neben verschiedenen Salzen besonders das Glycerin enthält, benutzen. Die Unterlauge wird zunächst vorsichtig mit Schwefelsäure gesättigt, dann zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt digerirt, bis zur Syrupdicke eingedampft (auf dem Wasserbade), filtrirt, die klare dicke Flüssigkeit einige Tage lang mit starkem Alkohol digerirt, wobei sich viel Salz ausscheidet, während sich das Glycerin in dem Alkohol auflöst. Die alkoholische Lösung wird filtrirt, mit Thierkohle gekocht, wieder filtrirt, zur Syrupsdicke verdampft, der Rückstand nochmals mit starkem Alkohol zur Abscheidung aller Salze behandelt und die filtrirte Lösung vorsichtig abgedampft (*Riegel*). — Nach *Rochleder* löst man Ricinusöl in absolutem Alkohol auf, leitet in die Lösung bis zur Sättigung trockenes salzsaures Gas, schüttelt die erhaltene Masse mit Wasser, welches hauptsächlich nur das gebildete Glycerin aufnimmt, dampft die wässerige Lösung vorsichtig ein und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher die fremden Körper aufnimmt, dagegen das reine Glycerin zurücklässt.

Das reine Glycerin ist eine farblose, syrupdicke, nicht krystallisirbare, sehr süss schmeckende, geruchlose Flüssigkeit von 1,252 spec. Gew. — Es ist leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether auflöslich. Es wird jetzt häufig medicinisch angewandt als äusserliches Mittel, namentlich bei Ohrenübeln, und kommt deshalb im Handel vor.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Glycerin verflüchtigt sich bei langsamem Erhitzen beinahe vollständig ohne Zersetzung, wird es aber rasch einer trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich Acroleïn (siehe S. 220). In grösserer Menge bildet sich das Acroleïn bei der Destillation des Glycerins mit wasserfreier Phosphorsäure. — Erhitzt man Glycerin mit Kalihydrat, so verwandelt es sich in Acrylsäure (siehe S. 221). — Vermischt man Glycerin mit frisch ausgeglühtem Platinschwarz und bringt dies Gemenge unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte grosse Glasglocke, so absorbirt es sehr viel Sauerstoff und verwandelt sich in Ameisensäure, Acrylsäure, Kohlensäure u. s. w. — Versetzt man eine verdünnte wässerige Auflösung von Glycerin mit Hefe, so tritt nach einiger Zeit eine schwache Gährung ein und es entstehen Ameisensäure, Metacetonsäure und Kohlensäure. — Lässt man auf Glycerin Chlorgas oder Brom längere Zeit einwirken, so erhält man neue, ölige, eigenthümlich riechende, chlor- oder bromhaltige Producte, welche jedoch noch nicht ganz genau untersucht sind.

Trägt man in ein gut abgekühltes Gemenge von 2 Vol. Schwefel-

säure und 1 Vol. Salpetersäure, unter beständigem Umrühren, tropfenweise Glycerin ein und vermischt man die erhaltene dickliche Masse dann mit Wasser, so fällt eine neue, schwere, in Wasser unlösliche, stickstoffhaltige, ölige Flüssigkeit nieder, welche man **Glonoin** genannt hat. Dieses Glonoin erscheint im reinen Zustande als klares, geruchloses, dem Olivenöle gleichendes, farbloses, scharf schmeckendes und ausserordentlich heftigen Blutandrang zum Kopfe bewirkendes, überhaupt sehr giftig wirkendes Oel, welches beim Erhitzen äusserst heftig explodirt. Seine Zusammensetzung ist zur Zeit noch nicht ermittelt. Nach *Hering* soll es eine Verbindung von Glycerin mit salpetriger Säure sein. Wahrscheinlicher ist es aber ein der Schiessbaumwolle (siehe diese) analoges, Untersalpetersäure $= NO^4$ als Substitut für Wasserstoff enthaltendes Product. Es wurde als Arzneimittel empfohlen.

Vermischt man 1 Thl. Glycerin mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat, so vereinigt es sich mit diesem zu einer gepaarten Säure, der **Glycerinschwefelsäure** $= HO + (C^6H^7O^5,SO^3)SO^3 = C^6H^8O^6,2SO^3$, welche sich jedoch nicht im reinen Zustande, sondern nur in wässeriger Lösung erhalten lässt. Mit allen Basen, auch mit Baryt, Strontian und Kalk, bildet sie in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Salze, welche sich bei der trockenen Destillation zu Acrylsäure, Acrolein und schwefliger Säure zersetzen.

Vermischt man Glycerin mit fester Phosphorsäure, so entsteht die **Glycerinphosphorsäure** $= C^6H^8O^6,PO^5 + HO$, welche mit den Salzen im Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Salze bildet, die sich aber leicht zersetzen.

3. Mannit, Mannazucker $= C^6H^7O^6 = C^{12}H^{14}O^{12}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der Mannit ist schon in sehr vielen verschiedenen Pflanzen aufgefunden worden: in manchen Schwämmen, Algen und Flechten, in dem Safte von *Leontodon Taraxacum*, in der Wurzel von *Aconitum Napellus*, in dem Honigthau vieler Pflanzen, besonders in dem Honigthau der Linden, in dem ausgeschwitzten Safte von Kirsch- und Aepfelbäumen, im Splinte mancher *Pinus*-Arten, in der Rinde von *Canella alba*, in den Blättern von *Syringa vulgaris* u. s. w. In besonders grosser Menge findet er sich aber in dem Safte mehrer *Fraxinus* (Eschen)-Arten, der aus dem Stamme theils freiwillig, theils nach gemachten Einschnitten ausfliesst und nach dem Trocknen unter dem Namen **Manna** *) in den Handel kömmt.

*) Die **Manna**, auch Himmelsbrot, *Succus Fraxini Orni* genannt, stammt von sehr verschiedenen Pflanzen, hauptsächlich aber von

Der Mannit kann sich auch künstlich aus dem Zucker bilden, wenn man denselben in hoher Temperatur gähren lässt und es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass der Mannit, den man in den verschiedenen Pflanzentheilen vorfindet, nicht ursprünglich in denselben enthalten ist, sondern erst durch einen Zersetzungsprocess des vorhandenen Zuckers gebildet wird.

Zur Darstellung des Mannits benutzt man die im Handel vorkommende Manna. Man behandelt diese mit siedendem Alkohol, filtrirt die Lösung siedend heiss und lässt sie erkalten, wobei sich der Mannit ausscheidet, der durch nochmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Oder man unterwirft den süssen Saft der Runkelrüben einer Gährung, wobei sich Mannit bildet. Die Flüssigkeit wird dann zuerst mit Alkohol versetzt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Ein ähnlicher Stoff, welcher Erythromannit genannt wurde, wird bei der Zersetzung der Erythrinsäure (siehe S. 336) erhalten.

Der Mannit krystallisirt in kleinen, weissen, vierseitigen, oft durchsichtigen, schwach, aber widerlich süss schmeckenden, geruchlosen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur in der Siedhitze löslichen, bei 166° schmelzenden, zu einer

Fraxinus Ornus, der Manna-Esche. Sie kommt in bröcklichen, gelblich weissen, trockenen oder klebrigen Massen in den Handel, schmeckt anfangs süss, hintennach widerlich kratzend, riecht unangenehm. Sie enthält ausser dem Mannit noch einen purgirenden, noch nicht untersuchten Stoff. Innerlich genossen bewirkt sie Ekel und Purgiren und wird deshalb zuweilen als gelindes Purgirmittel benutzt. Eine der beliebtesten Sorten ist die *Manna Siciliana*. — Die Manna, welche die Israeliten, die von Moses aus Aegypten nach Palästina geführt wurden, auf dem Berge Sinai genossen haben, stammt von *Tamarix mannifera*. Sie ist nach *Landerer* das eingetrocknete Exsudat der Blätter dieses Baumes und wird auf diesen Blättern durch den Stich eines Insectes, *Coccus manniparus (Ehrenberg)*, wodurch ein vermehrter Saftzufluss entsteht, hervorgerufen. Sie hat Aehnlichkeit im Aeussern mit der Sago, schmilzt aber in der Sonnenhitze auf den Blättern. Sie soll sehr nahrhaft sein, aber ebenfalls gelinde abführende Wirkungen besitzen. — Nach einer anderen Nachricht, welche *Landerer* erhielt, soll die wahre Manna der Israeliten die Wurzel von *Cyperus esculentus* sein, welche in kleinen, haselnussgrossen, geringelten, mit einzelnen Fasern besetzten, inwendig weissen, angenehm süsslich schmeckenden, geruchlosen Knollen erscheint und von den Arabern zum Dessert genossen wird.

krystallinischen Masse erstarrenden Nadeln. Seine wässerige Lösung lässt den polarisirten Lichtstrahl, ohne ihn abzulenken, durchfallen. Der Mannit wirkt sehr schwach abführend.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird der Mannit der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt er sich, da er nicht flüchtig ist und liefert noch nicht untersuchte Producte. — Wird der Mannit mit Kalihydrat erhitzt, so zersetzt er sich zu Metaceton und metacetonsaurem Kali (S. 175). — Vermischt man eine concentrirte Lösung von Mannit mit frisch ausgeglühtem Platinschwarz und setzt das Gemenge unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glasglocke, so wird viel Sauerstoff absorbirt und es entstehen neue, noch nicht ermittelte Producte. — Wird die Auflösung des Mannit's mit den Lösungen der Salze von leicht reducirbaren Basen, z. B. mit Silberoxydsalzen, Quecksilberoxydulsalzen u. s. w. in Berührung gebracht, so findet Reduction statt. Selbst das schwefelsaure Kupferoxyd wird beim Kochen mit Mannitlösung nach Zusatz von überschüssigem Kali in der Weise zerlegt, dass sich metallisches Kupfer ausscheidet. Der Mannit ist nicht gährungsfähig. — In Kalilauge löst sich der Mannit farblos auf, doch wird die Lösung beim Erwärmen nach und nach dunkelbraun.

Löst man 1 Theil feingepulverten Mannit in wenig concentrirtester Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht bis zur vollständigen Sättigung auf und setzt man zu dieser Lösung abwechselnd Schwefelsäurehydrat und Salpetersäure, bis man $4\frac{1}{2}$ Thl. Salpetersäure und $10\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure verbraucht hat, so erhält man eine breiartige Masse, welche man auf einen, lose durch Asbest verstopften Trichter wirft, mit kaltem Wasser auswäscht, etwas auspresst und aus siedendem Alkohol krystallisiren lässt. Das neue, bei der Einwirkung des Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure entstandene Product ist **Nitromannit** $= C^{12}H^{8}(NO^{4})^{6}O^{12}$, worin 6 Aeq. Wasserstoff durch 6 Aeq. NO^{4} substituirt sind. Der Nitromannit krystallisirt in sehr schön seidenglänzenden, zarten, farblosen, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Wird er stufenweise erhitzt, so schmilzt er und zersetzt sich dann ohne Knall unter Entwicklung rother Dämpfe. Durch einen Hammerschlag explodirt er aber leicht und ohne einen Rückstand zu hinterlassen mit gleicher Heftigkeit wie Knallquecksilber; daher ist er auch zur Fabrikation von Zündhütchen vielfach empfohlen worden, besonders da seine Darstellung viel weniger gefährlich ist, als die des Knallquecksilbers. Ein Uebelstand hierbei ist aber der, dass sich der Nitromannit bei mehrjährigem Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefässen, allmälig zersetzt. — Beim Behandeln mit schwefligsaurem Ammoniak soll er sich wieder in reinen Mannit zurückführen lassen. Dasselbe erfolgt, wenn man seine Lösung in warmem Alkohol rasch mit einem grossen Ueberschusse von zweifach Schwefelwasserstoff-Ammoniak $= H^{3}N,2HS$ versetzt.

Löst man reinen Mannit in concentrirter Schwefelsäure auf, versetzt die farblose, klare Lösung mit Wasser, digerirt sie mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd und trennt das ausgeschiedene schwefelsaure Bleioxydsalz durch Filtration, so erhält

man eine Flüssigkeit, welche das Bleioxydsalz einer neuen Säure, der **Mannitschwefelsäure** = $C^{12}H^{10}O^{8} + 4SO^{3}$ enthält. Man leitet zur Fällung des Bleioxydes durch diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas und erhält dann eine wässerige, stark sauer schmeckende Lösung der freien Säure, die sich aber nicht ohne Zersetzung concentriren lässt. Mit den Basen bildet die Mannitschwefelsäure lösliche Salze, die sich aber leicht zersetzen.

4. Phycit, Algenzucker = $C^{12}H^{15}O^{12}$.

Lamy hat in *Protococcus vulgaris* neben der Phycinsäure (siehe S. 147) den sogenannten Phycit aufgefunden, der wahrscheinlich in vielen Algen vorkömmt und daher auch Algenzucker genannt werden kann. Zu seiner Darstellung zieht man die Alge mit siedendem Alkohol aus, verdampft die filtrirte alkoholische Lösung, wobei sich zuerst Krystalle der Phycinsäure ausscheiden. Von diesen trennt man die Mutterlauge, concentrirt sie etwas und lässt sie längere Zeit stehen; so erhält man die Krystalle des Phycits, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Der reine Phycit krystallisirt sehr leicht in farblosen, wasserhellen, geruchlosen, zuckersüss und kühlend schmeckenden, in Wasser leicht, in concentrirtem Alkohol wenig löslichen, grossen, rechtwinkligen Prismen, deren Endkanten so abgestumpft sind, dass die Krystalle wirkliche Octaëder zu sein scheinen. Sein spec. Gew. ist = 1,59. Auf die Polarisationsebene des Lichtes wirkt er nicht.

Der Phycit ist nicht gährungsfähig und reagirt vollkommen neutral. Bei 112° schmilzt er, ohne Wasser abzugeben; bei 160° fängt er an, ohne merkliche Zersetzung unter Entwicklung eines schwachen Geruches nach gebranntem Mehl zu sieden; aber bei stärkerem Erhitzen wird er wie jede Zuckerart zersetzt. Auf glühende Kohlen geworfen, entwickelt er den Geruch des verbrennenden Zuckers. Durch starke Basen wird er selbst beim Kochen nur langsam verändert. In Schwefelsäure löst er sich schon in der Kälte auf und bildet damit eine gepaarte Verbindung. Durch Salpetersäure wird er in der Wärme heftig oxydirt und in Oxalsäure übergeführt. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird er nicht gefällt.

5. Dulcose, Dulcin = $C^{10}H^{12}O^{10}$ oder = $C^{14}H^{16}O^{14}$.

Die Dulcose findet sich in einer zuckerartigen, aus Madagascar stammenden, ihrer Herkunft nach sonst unbekannten

Substanz und wird hieraus nach *Laurent* rein durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gewonnen, in welchem dann ein farbloser unkrystallinischer Syrup zurückbleibt.

Die Dulcose krystallisirt in deutlichen, farblosen, schwach dem Mannit ähnlich süss schmeckenden, in Combinationen des monoklinoëdrischen Systemes erscheinenden, bei 182° schmelzenden und beim Erkalten krystallinisch erstarrenden, bei 275° sich vollständig zersetzenden und verschiedene Producte, besonders Kohlenoxydgas, Aceton u. s. w. liefernden, mit Kali-Kalk erhitzt viel Wasserstoffgas entwickelnden Krystallen. Die Dulcose löst sich leicht in Wasser, dagegen ist sie selbst in siedendem Alkohol wenig löslich und unterscheidet sich hierdurch von dem Mannit, mit welchem sie nach *Soubeiran* identisch sein soll. Sie ist nicht gährungsfähig und wirkt nicht auf das polarisirte Licht ein. Möglicherweise ist sie isomer mit dem Mannit und dann $= C^{12}H^{14}O^{12}$. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich gleich dem Mannit farblos auf und bildet damit eine gepaarte Säure. — Mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure (siehe Zersetzungen des Milchzuckers). Beim Erwärmen auf 140° verliert sie etwa 9 Procente Wasser und der Rückstand ist dann $= C^{14}H^{14}O^{12}$. (Die krystallisirte Dulcose kann daher auch betrachtet werden $= C^{14}H^{14}O^{12} + 2HO$.) — In verdünnter Kalilauge löst sie sich farblos auf und beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge bildet sie einen farblosen Syrup, der durch Alkohol nicht gefällt wird.

6. Quercit, Eichelzucker $= C^{12}H^{12}O^{10}$.

Braconnot hat in den geschälten Eicheln (von *Quercus racemosa* und *sessiliflora*) einen eigenthümlichen Süssstoff entdeckt, welcher in der neuern Zeit von *Dessaigne* näher untersucht wurde. Er kann aus den Eicheln auf die Weise dargestellt werden, dass man diese mit heissem Wasser auszieht, aus dem Auszuge die Gerbsäure und den Bitterstoff durch Zusatz von dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd ausfällt und die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Fällung des überschüssig zugesetzten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gebildete Schwefelblei abscheidet und die klare Lösung vorsichtig bis zur Krystallisation eindampft.

Der Quercit krystallisirt in geruchlosen, nicht sehr süss schmeckenden, in Wasser und wässerigem Alkohol löslichen, farblosen, wasserhellen, schönen Prismen. Beim Erhitzen auf 210° verliert er nichts an Gewicht, bei 235° schmilzt er unter Ausstossung eines sich krystallinisch verdichtenden weissen Dampfes. Er ist nicht gährungsfähig, weder bei Zusatz von Hefe, noch bei Zusatz von faulem Käse.

Wird der Quercit mit Barythydrat und Wasser digerirt, so vereinigt er sich damit zu einer gummiartigen unkrystallinischen Verbindung = $BaO, C^{12}H^{12}O^{10} + 2HO$. — Wird der Quercit mit Salpetersäure behandelt, so wird er in Oxalsäure, nicht in Schleimsäure umgewandelt und unterscheidet sich hierdurch von dem Milchzucker, mit welchem er sonst viele Aehnlichkeit hat. — Wird der Quercit mit Kalilösung einige Zeit gekocht, so färbt er sich hierbei nicht braun. — Wird der Quercit mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali längere Zeit gekocht, so schlägt sich nur eine Spur von Kupferoxydul nieder. — In concentrirter Schwefelsäure ist er, ohne sich zu färben, löslich, indem er mit der Schwefelsäure, gleich dem Mannite, eine gepaarte Säure bildet. — Behandelt man den Quercit mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so verwandelt er sich in den **Nitroquercit**. Dieser ist weiss, harzartig, amorph, in Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht löslich; doch kann er aus der Lösung nicht krystallinisch erhalten werden und unterscheidet sich hierdurch von dem Nitromannit, der besonders durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Wird der Nitroquercit in warmem Alkohol gelöst und rasch mit zweifach Schwefelwasserstoff-Ammoniak = $H^3N, 2HS$ versetzt, so wird er, unter Ausscheidung von Ammoniak und Schwefel, wieder in reinen Quercit umgewandelt.

7. Sorbin, Vogelbeerzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Pelouze hat in dem gegohrenen Safte der Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*) einen eigenthümlichen Süssstoff entdeckt, welcher auf die Weise erhalten wird, dass man den frischen Saft der Vogelbeeren etwa 13 bis 14 Monate stehen lässt, indem man zu demselben zuweilen etwas gewöhnliches Wasser hinzusetzt. Er geht allmälig in Gährung über, erfüllt sich mit Schimmelvegetationen und wird nach verflossener Zeit von diesen durch Aufkochen befreit, geklärt, filtrirt und dann zur Syrupdicke eingedampft. Beim Stehen des erhaltenen Syrups scheidet sich das Sorbin in braunen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden.

Das Sorbin krystallisirt in klaren, durchsichtigen, farblosen, harten, zwischen den Zähnen wie Kandis knirschenden, in höherer Temperatur schmelzbaren Octaëdern mit rectangulärer Basis. Sein spec. Gew. ist = 1,654. In Wasser löst es sich sehr leicht auf und seine Lösung schmeckt eben so angenehm süss, wie gewöhnlicher Rohrzucker und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; in Alkohol ist es beinahe unauflöslich.

Das Sorbin lässt sich durch Bierhefe bei 20—30° nicht in Gährung bringen und auch bei anhaltendem Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert. Wird es dagegen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt es sich erst gelblich, dann roth und beim Erwärmen schwarz. Beim Kochen mit Alkalien wird es verändert, färbt sich braun und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch nach Caramel. — Das Sorbin löst viel Kupferoxyd auf und bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich allmälig Kupferoxydul aus. Versetzt man eine Auflösung von Sorbin mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, so findet in der Kälte wie in der Wärme eine Reduction des Kupferoxydes statt. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Sorbin rasch oxydirt und in Oxalsäure umgewandelt. — Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich und liefert verschiedene brenzliche Producte, wird es aber längere Zeit bei einer Temperatur von 150—180° erhalten, so verwandelt es sich in eine dunkelrothe, amorphe, in Wasser, Alkohol und verdünnter Säure unlösliche neue Substanz, in die **Sorbinsäure** = $C^{32}H^{18}O^{15}$. Diese löst sich leicht mit schöner sepiabrauner Farbe in den Alkalien und scheint sich mit diesen vereinigen zu können.

Das Sorbin enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser, es kann mit Chlornatrium eine sehr schöne krystallinische Verbindung bilden.

8. Inosit, Fleischzucker = $C^{12}H^{12}O^{12} + 4\,aq$.

Der Inosit wurde von *Scheerer* aus dem Muskelfleische gewonnen und ist also thierischen Ursprungs. Zu seiner Darstellung benutzt man die Mutterlauge, aus welcher das Kreatin (siehe dieses) herauskrystallisirt ist. Man fällt aus dieser durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sämmtlichen Baryt, filtrirt und unterwirft die abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung der flüchtigen Säuren einer Destillation. Der Rückstand wird hierauf mit Aether geschüttelt, welcher hauptsächlich die freie Milchsäure aufnimmt, die untere Schichte

von der Aetherschichte getrennt und dann nach und nach mit starkem Weingeist bis zur entstehenden Trübung versetzt, wobei sich zuerst nur schwefelsaures Kali in Krystallen ausscheidet, während nachher bei Zusatz von noch mehr Alkohol, neben den Krystallen des schwefelsauren Kali's, noch Krystalle von Inosit entstehen. Diese werden ausgesucht, in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Wasser gereinigt.

Der Inosit krystallisirt in farblosen, wasserhellen, gypsartigen, meist blumenkohlartig gruppirten Krystallen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt süss, löst sich sehr leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und wird beim Erkalten der siedenden Alkohollösung in cholesterinähnlichen Blättchen gewonnen. — Bei 100° verliert er 4 Aeq. Wasser und ist dann = $C^{12}H^{12}O^{12}$; etwas über 210° schmilzt er ohne Gewichtsverlust und erstarrt bei raschem Erkalten krystallinisch, bei langsamem Erkalten amorph.

In hoher Temperatur wird der Inosit zerstört. — Durch Kochen mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Alkalien wird er nicht verändert, durch Hefe wird er nicht in Gährung versetzt, dagegen geht er unter Mitwirkung von faulem Käse in Milchsäure und Buttersäure über. Wird Inosit mit Salpetersäure auf einem Platinbleche beinahe zur Trockniss eingedampft, der Rückstand hierauf mit Ammoniak und etwas Chlorcalciumlösung übergossen und wieder vorsichtig zur Trockniss eingedampft, so besitzt der nun bleibende Rückstand eine schöne lebhaft rosenrothe Färbung und es kann dieses Verhalten vortrefflich zur Entdeckung, Erkennung und Unterscheidung des Inosits von ähnlichen Substanzen benutzt werden.

9. Milchzucker, Lactin = $C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,aq$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der Milchzucker ist mit Bestimmtheit nur im Thierreich und zwar als Hauptbestandtheil der thierischen Milch aufgefunden worden. Im Pflanzenreiche scheint er nicht vorzukommen; denn es ist noch nicht erwiesen, dass der von *Braconnot* in den *Cotyledonen* der Pflanzensamen aufgefundene Zucker wirklich, wie *Braconnot* behauptet, Milchzucker ist.

Zu seiner Darstellung benutzt man die sogenannten süssen Molken, das heisst die von der Milch übrig bleibende Flüssigkeit, nachdem man aus derselben die Fette und das Caseïn ausgeschieden hat. Man dampft die Molken zur Krystallisation ein und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren.

Der Milchzucker krystallisirt in sehr harten, weissen, schwach süss schmeckenden, zwischen den Zähnen knirschenden, in 5—7 Thln. kaltem, in 3 Thln. siedendem Wasser (in Alkohol nicht) löslichen, beim Erwärmen die 2 Aeq. Krystallwasser leicht verlierenden, vierseitigen Säulen von blättrigem Gefüge. Seine Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Umsetzungen und Zersetzungen: Beim Erhitzen verliert der Milchzucker, wie schon erwähnt worden, zuerst sein Krystallwasser und ist dann $= C^{12}H^{10}O^{10}$; wird er rasch auf 150° erhitzt, so geht noch mehr Wasser fort und es soll dann $C^{12}H^{7}O^{7}$ zurückbleiben. In höherer Temperatur wird er bräunlich, verliert seinen süssen Geschmack und seine Krystallisationsfähigkeit und bei der trockenen Destillation zersetzt er sich wie die anderen Zuckerarten.

Wird der Milchzucker einige Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure digerirt, so geht derselbe in sogenannten Stärkezucker (siehe unten) über. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er zerstört und geschwärzt.

Wird der Milchzucker mit Diastase und Hefe in Berührung gebracht, so kann er nur sehr langsam eine alkoholische Gährung eingehen; dass er aber einer solchen fähig ist, beweist, dass die Baschkiren, Kalmucken u. s. w. aus der Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten können.

Wird der Milchzucker mit faulem Käse in Berührung gebracht, so geht er ausserordentlich leicht und schnell in die Milchsäuregährung über; er verwandelt sich hierbei in Milchsäure (siehe S. 133) und bei länger fortgesetzter Gährung in Buttersäure (siehe S. 177).

Wird Milchzucker mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so färbt er sich rothbraun. — Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali erwärmt, findet sehr schnell eine Reduction des Kupferoxydes statt. — Beim Kochen der Milchzuckerlösung mit Quecksilberoxyd wird Quecksilberoxydul gebildet.

Wird der Milchzucker bei gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so oxydirt er sich zu Oxalsäure, Kohlensäure und zu einer neuen Säure, der **Schleimsäure** $= HO, C^{6}H^{4}O^{7}$. Auf 1 Thl. Milchzucker wendet man 6 Thl. verdünnte Salpetersäure an, erwärmt längere Zeit und concentrirt die Flüssigkeit, wobei sich die Schleimsäure als sandiges, weisses, schwach säuerlich schmeckendes, in Wasser in der Kälte kaum, in der Siedhitze schwer lösliches Pulver ausscheidet. — Wird die

Schleimsäure in siedendem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdampfung überlassen, so erhält man stark sauer schmeckende, deutlich quadratische Tafeln der sogenannten **Metaschleimsäure**, welche wie die wirkliche Schleimsäure zusammengesetzt ist. Die Schleimsäure sowohl, wie die Metaschleimsäure bilden mit den meisten Metalloxyden nicht oder sehr schwer in Wasser lösliche Salze; durch heisse concentrirte Schwefelsäure werden diese zwei Säuren geschwärzt und bei der trockenen Destillation liefern sie neben vielen anderen Producten besonders eine neue flüchtige Säure, die sogenannte **Brenzschleimsäure** $= HO, C^{10}H^{3}O^{5}$, welche in weissen, langen, stark sauer schmeckenden, geruchlosen, bei 130° schmelzenden und dann ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen, beim Erhitzen an der Luft mit heller Flamme verbrennenden Blättern krystallisirt. Mit den Metalloxyden bildet sie Salze, von welchen das brenzschleimsaure Bleioxyd dadurch ausgezeichnet ist, dass es sich beim Abdampfen der Lösung erst in braunen öligen Tropfen ausscheidet, welche nur allmälig zu einer harten weissen Masse eintrocknen. Sonst ist die Brenzschleimsäure empirisch gleich zusammengesetzt wie Brenzmeconsäure (siehe S. 139).

Wird Milchzucker in ein abgekühltes Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat eingetragen, so entsteht leicht Entzündung; bei vorsichtigem Eintragen unter beständigem Umrühren bildet sich aber der **Nitromilchzucker**. Dieser ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich; er krystallisirt leicht in perlmutterglänzenden Blättchen und explodirt durch Schlag und Erhitzung sehr heftig.

Verbindungen: Mit den starken Basen lässt sich der Milchzucker vereinigen zu in Wasser leicht löslichen Verbindungen, die bei Zusatz von Alkohol ausgefällt werden.

10. Rohrzucker, Zucker $= C^{12}H^{10}O^{10} + aq. = C^{12}H^{11}O^{11}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Der gewöhnliche Zucker findet sich im Pflanzenreiche ausserordentlich häufig und ist wohl in jeder Pflanze in mehr oder weniger grosser Menge enthalten. In grösserer Menge findet man ihn aber hauptsächlich im Zuckerrohrsafte *(Saccharum officinarum)*, im Safte der Runkelrüben *(Beta vulgaris)*, im Safte des Zuckerahorns *(Acer saccharinum)*, und je nachdem der Zucker aus dem Zuckerrohr, den Runkelrüben oder dem Zuckerahorn gewonnen wird, unterscheidet man Rohrzucker, Runkelrübenzucker und Ahornzucker. Die Gewinnung des Zuckers geschieht stets im Grossen und zwar im Allgemeinen

auf die Weise, dass man den Saft der zur Zuckerbereitung benutzten Materialien (Runkelrüben, Zuckerrohr) erst mit etwas Aetzkalk bis beinahe zum Sieden erhitzt, wobei das Eiweiss nebst vielen anderen Unreinigkeiten sich als Schaum auf der Oberfläche ausscheidet. Der so gereinigte kalkerdehaltige Saft wird nun zunächst in einem Gasometer mit Kohlensäuregas neutralisirt, d. h. von der Kalkerde befreit. Nachdem die gefällte kohlensaure Kalkerde abgeschieden ist, lässt man ihn zur Entfärbung durch eine Reihe von mit thierischer Kohle gefüllten Apparaten fliessen und zuletzt wird er im luftverdünnten Raume eingedampft, zur Krystallisation gebracht und die erhaltenen noch unreinen Krystalle zuweilen durch nochmaliges Auflösen und Behandeln mit Ochsenblut und thierischer Kohle oder mit thierischer Kohle allein besonders von den beigemengten Farbstoffen befreit (raffinirt). Die hierbei erhaltene farblose klare Lösung wird wieder bei möglichst gelinder Temperatur (um die Bildung von nicht krystallisirbarem Zucker, siehe Umsetzungen des Zuckers, zu verhindern) eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Gewöhnlich wird die Krystallisation durch beständiges Umrühren gestört, der hierbei erhaltene feine Krystallbrei dann auf konisch zulaufende Formen gegossen und die darin noch enthaltene Lauge durch Aufgiessen von etwas Zuckerwasser entfernt, wobei man den hutförmigen Zucker erhält. Das Nähere über die Zuckerfabrikation gehört in das Gebiet der technischen Chemie. Je nach der Reinheit des Zuckers unterscheidet man besonders Raffinade als reinste, weisseste und Melis als weniger reine, gelblich weisse Sorte.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der reine Rohrzucker krystallisirt in farblosen, wasserhellen, rhombischen, deutlich ausgebildeten (Kandiszucker), in Wasser in jedem Verhältnisse, in absolutem Alkohol sehr wenig, in wässerigem Alkohol leichter löslichen, ausgezeichnet angenehm süss schmeckenden, beim Schlagen oder Reiben im Finstern leuchtenden, luftbeständigen Krystallen von 1,606 spec. Gew. — Die Zuckerlösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab und verhindert die Fällung verschiedener Metalloxyde, z. B. des Kupferoxydes, Eisenoxydes u. s. w., aus ihren Lösungen durch Kali oder Ammoniak. — Der Zucker ist eines der leicht verdaulichsten Nahrungsmittel.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der Zucker ist dadurch ausgezeichnet, dass er bei Einwirkung der verschiedenen Agentien mannigfache Umwandlungen und Zersetzungen erleidet und hierbei zur Entstehung mehrerer sehr wichtiger Substanzen Veranlassung giebt.

Einfluss höherer Temperatur auf trockenen Zucker: Erwärmt man krystallisirten Zucker vorsichtig auf 160°, so schmilzt er zu einer durchsichtigen klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer unkrystallinischen Masse, dem sogenannten **Gerstenzucker** oder **amorphen Zucker,** erstarrt, die aber bei längerem Liegen wieder allmälig krystallinisch wird (siehe hierüber „Führer in die unorganische Chemie" S. 40). — Erhitzt man den Zucker auf 210° bis 220°, so verwandelt er sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser allmälig in eine schwarze, poröse, geschmacklose, in Wasser mit brauner Farbe, in Alkohol nicht lösliche, der Gährung nicht fähige Substanz, in **Caramel** = $C^{12}H^{9}O^{9}$. Beim Erhitzen auf 250° bis 300° destillirt nach *Völckel* unter starkem Aufblähen schwach saures Wasser mit etwas brenzlichem Oel über und der Rückstand ist dann nur noch theilweise in Wasser löslich. Das in Wasser Unlösliche ist schwarz, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Kali, es ist **Caramelan** = $C^{24}H^{18}O^{18}$. Unterwirft man den Zucker für sich einer trockenen Destillation, so bilden sich in der Glühhitze Kohlensäure, Kohlenoxyd und mehrere Kohlenwasserstoffgase und eine bedeutende Menge von flüssigen Producten, worunter besonders Aceton, Essigsäure, Furfurol, Assamar und andere mehr sind. Als Rückstand bleibt eine poröse, leicht zerreibliche, glänzende Kohle. — Wird der Zucker mit dem drei- bis achtfachen Gewichte von Aetzkalk gemengt, der trockenen Destillation unterworfen, so entwickeln sich eine grosse Menge von brennbaren Gasen und man erhält nach *Schwarz* ein flüssiges Destillat, welches mehrere neue, durch fractionirte Destillation trennbare Substanzen, wie $C^{14}H^{11}O^{3}$, — $C^{18}H^{15}O^{3}$, — $C^{20}H^{17}O^{3}$ und $C^{28}H^{25}O^{3}$ enthält. Diese zersetzen sich bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge zu harzartigen Körpern und zu einer leichtbeweglichen, angenehm aromatisch riechenden Flüssigkeit = $C^{12}H^{10}O^{2}$, welche beim Behandeln mit oxydirenden Körpern Oxalsäure nebst einem flüchtigen Oele = $C^{10}H^{8}O$ und beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure ein flüchtiges, bei 180° siedendes Oel = $C^{12}H^{8}$ liefert. Nach älteren Angaben erhält man bei der trockenen Destillation von Zucker und Aetzkalk hauptsächlich Aceton (siehe S. 165) und Metaceton (siehe S. 175).

Einfluss höherer Temperatur auf in Wasser gelösten Zucker: Die wässerige Auflösung des Zuckers erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefässen unverändert, erwärmt man sie aber bei Zutritt der Luft einige Zeit bis zum Sieden, so verliert sie allmälig ihr Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken und geht in demselben Grade unter Aufnahme von Wasser in den sogenannten Syrup oder unkrystallisirbaren Zucker (siehe diesen), der den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkt, über. Daher ist es bei der Gewinnung des Zuckers in den Fabriken von so grosser Wichtigkeit, dass der Zuckersaft

nicht auf die gewöhnliche Weise durch Einkochen in offenen Gefässen zur Krystallisation gebracht werde, sondern dass man ihn im luftverdünnten Raume bei verhältnissmässig niedriger Temperatur concentrire, damit er sich nur möglichst wenig verändern kann. Interessant ist hierbei, dass sich durch eine kleine Menge von Säure, welche dem Zuckersafte beigemengt wird, die Fähigkeit des Zuckers, in unkrystallisirbaren Syrup überzugehen, bedeutend erhöht, während eine kleine Beimengung von einem Alkali die Zuckerlösung weniger zersetzbar macht. — Nach *Michaelis* wird durch Alkalien das Rotationsvermögen einer Zuckerlösung etwas vermindert.

Lässt man auf Rohrzucker bei 100° in verschlossenen Gefässen die Chlorverbindungen der Erdmetalle, sowie auch Chlorcalcium oder Salmiak einwirken, so wird der Zucker sehr schnell in den sogenannten Krümelzucker (siehe diesen) umgewandelt.

Bringt man zu einer Auflösung von Rohrzucker etwas Hefe, so wird derselbe rasch in Krümelzucker umgewandelt, welcher letztere dann bei weiterer Einwirkung in die alkoholische Gährung geräth. Der Rohrzucker ist also direct der alkoholischen Gährung nicht fähig, sondern er verwandelt sich immer zunächst in Syrupzucker oder Krümelzucker.

Wird der Rohrzucker mit faulem Käse in Berührung gebracht, so geht er in eine Gährung über, wobei sich Mannit (siehe S. 374), Milchsäure (siehe S. 133) und Buttersäure (siehe S. 177) bilden.

Wird der Rohrzucker mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, so löst er sich darin zu einer schwarzen Masse auf und es bilden sich sogenannte Ulmin- und Huminsubstanzen (siehe diese); bei stärkerem Erhitzen destillirt besonders Ameisensäure über, es entwickelt sich schweflige Säure und es bleibt schwarze Kohle zurück. — Aehnlich wirkt die wasserfreie Phosphorsäure. — Erwärmt man eine Lösung von Rohrzucker mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so entstehen erst Syrupzucker und Krümelzucker, die Auflösung färbt sich gelb, braun und bei langem Kochen bilden sich ebenfalls verschiedene Ulmin- und Huminkörper. — Das Verhalten des Rohrzuckers, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geschwärzt zu werden, benutzt man besonders, um die Schwefelsäure im Essig nachzuweisen, indem man den zu prüfenden Essig auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Zucker eindampft. Enthielt der Essig freie Schwefelsäure, so entsteht beim Eindampfen eine schwarze Flüssigkeit. — Wird der Rohrzucker mit Branntwein und Schwefelsäure erwärmt, so wird er sehr schnell zerstört und es bildet sich hierbei eine grosse Menge von Ameisensäure (siehe S. 155).

Erwärmt man Rohrzucker mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht bei der ersten sehr lebhaften Einwirkung erst Zuckersäure und das Endproduct der Oxydation ist Oxalsäure (siehe S. 104).

Die **Zuckersäure** = $HO,C^6H^4O^7$ kann man am besten auf die Weise aus dem Zucker darstellen, dass man 1 Thl. Zucker mit 3 Thln.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erwärmt, bis die erste heftige Einwirkung eintritt. Man nimmt die Schale vom Feuer und lässt sie so lange in einer Temperatur von 50° stehen, bis keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen; dann verdünnt man die Masse mit der Hälfte Wasser, sättigt die Lösung durch kohlensaures Kali und setzt hierauf so viel Essigsäure zu, dass die Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Nach längerem Stehen scheidet sich aus derselben braun gefärbtes saures zuckersaures Kali aus; dieses wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der kochenden wässerigen Lösung erst vollkommen farblos dargestellt, dann durch Sättigen mit kohlensaurem Kali in neutrales zuckersaures Kali umgewandelt und die Lösung desselben mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd versetzt. Das gefällte zuckersaure Cadmiumoxyd wird filtrirt, ausgewaschen, in Wasser zu einem Brei zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei Schwefelcadmium niederfällt und abfiltrirt wird, während die Zuckersäure in der Lösung bleibt und durch Eindampfen derselben gewonnen wird.

Die Zuckersäure ist nur im Hydratzustande bekannt und erscheint nach dem Eintrocknen als eine spröde, rissige, amorphe, an der Luft schnell feucht und klebrig werdende, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche, rein und stark sauer schmeckende Masse. Sie zersetzt sich beim Erhitzen, entwickelt jedoch keinen Geruch nach verbranntem Zucker. Durch Salpetersäure wird sie in Kleesäure übergeführt; mit den Basen bildet sie leicht saure Salze und kann daher als eine zweibasische Säure betrachtet werden.

Behandelt man den Zucker mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so verwandelt er sich in den **Nitrozucker**, in eine klebrige, in Wasser unlösliche, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in der Kälte feste, farblose, leicht brüchige, geruch- und geschmacklose, in der Wärme weich und knetbar, bei 100° halbflüssig werdende, beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe ohne Rückstand verpuffende, durch Schlag heftig explodirende Masse. Der Nitrozucker ist in Alkohol und Aether auflöslich und er wird durch reducirende Körper, z. B. durch schwefligsaures Ammoniak und durch eine Auflösung von halb Chlorkupfer in Ammoniak zersetzt, unter Bildung von Aethyloxyd und Kohlensäure. Unter Wasser wird der Nitrozucker weich und drückt man ihn zwischen zwei Glasplatten an der Luft, so lässt sich fortwährend eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit auspressen.

Versetzt man eine Rohrzuckerlösung mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man eine schön blau gefärbte Lösung, welche nach langem Stehen in der Kälte sehr wenig rothes Kupferoxydul ausscheidet und auch beim Sieden dieser Flüssigkeit erfolgt die Reduction des Kupferoxydes nur sehr langsam und unvollständig (siehe Zuckerproben im analytischen Anhange).

Wird Rohrzucker mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entsteht oxalsaures Kali.

Verbindungen: Obgleich der Rohrzucker eine chemisch sehr indifferente Substanz ist, so lässt er sich doch mit mehreren Metalloxyden und einigen Salzen vereinigen. Seine Verbindungen mit den Basen werden Saccharate genannt.

Der Zucker-Kalk $= CaO, C^{12}H^{11}O^{11}$ bildet sich, wenn man Kalkerdehydrat bis zur Sättigung in syrupdicker Rohrzuckerlösung auflöst und die erhaltene Flüssigkeit mit Alkohol fällt, wodurch der Zuckerkalk ausgeschieden wird. Derselbe wird zwischen Papier ausgepresst und unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Er ist gelblichweiss, schmeckt nach Kalkerde, reagirt alkalisch und löst sich in kaltem Wasser leicht auf. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag $= 3CaO, C^{12}H^{11}O^{11}$, während Zucker in der Lösung bleibt. Beim Erkalten verschwindet jedoch der Niederschlag wieder, indem sich dann wieder die neutrale Verbindung bildet. — Da der Rohrzucker stets durch Kochen mit Kalkmilch gereinigt wird, so kann er leicht kalkerdehaltig werden, wenn nicht durch Behandeln mit Kohlensäure die Kalkerde vollständig abgeschieden wird. — Die Lösung des Zucker-Kalks vermag phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde aufzulösen.

Auch mit Kali, Natron und Baryt bildet der Zucker in Wasser lösliche Verbindungen. Der Zucker-Baryt erscheint in kleinen perlmutterglänzenden Krystallblättchen. Das Zucker-Bleioxyd ist in Wasser unauflöslich.

Zucker-Chlornatrium $= NaCl + 2(C^{12}H^{10}O^{10}) + aq.$ krystallisirt in deutlichen, an der Luft zerfliessenden, süss schmeckenden Krystallen, wenn man 1 Theil Kochsalz und 4 Theile Zucker gemeinschaftlich auflöst und die erhaltene Lösung langsam verdampfen lässt.

Ausserdem scheint der Rohrzucker als Paarling in mehreren Pflanzenstoffen vorzukommen.

11. Traubenzucker, Glucose $= C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,aq. = C^{12}H^{14}O^{14}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Der Traubenzucker findet sich in der Natur ausserordentlich häufig, besonders in den süssen Früchten, worin er oft neben Rohrzucker und Fruchtzucker enthalten ist, wie z. B. in den Weintrauben, Feigen, Pflaumen u. s. w. Der Traubenzucker bildet einen

Hauptbestandtheil des Bienenhonigs, so wie des Honigs der mexikanischen Honig-Ameisen. In der neueren Zeit hat man den Traubenzucker in dem Eiweiss der Hühnereier, in der Allantoisflüssigkeit der Kuh, im Chylus, im Blute und in anderen thierischen Flüssigkeiten in kleinen Mengen als normalen Bestandtheil aufgefunden. Bei krankhaften Zuständen, besonders bei der zuckerigen Harnruhr *(Diabetes mellitus)*, werden oft ausserordentlich grosse Quantitäten von Traubenzucker im Harne gefunden. Der Traubenzucker entsteht auch künstlich durch verschiedenartige Zersetzungen anderer Körper, so besonders beim Behandeln von Rohrzucker, Cellulose, Stärke, Gummi und Dextrin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien auf Salicin, Populin, Phloridzin, Ruberythrinsäure, Arbutin, Aesculin, Caincasäure, Chinovagerbsäure, Tannin, Rhodeoretinsäure (siehe Zersetzungen dieser Körper) u. s. w. und bei mehreren Gährungsprocessen, z. B. bei der Gährung des Amygdalins unter Mitwirkung von Emulsin.

Je nachdem der Traubenzucker gewonnen worden ist, hat man demselben verschiedene Namen beigelegt:

Stärkezucker oder Krümelzucker heisst der aus Stärke dargestellte Traubenzucker und man verfährt hierbei auf verschiedene Weisen. Entweder werden 100 Theile Stärke mit 400 Theilen Wasser und 2 bis 3 Theilen Schwefelsäure unter beständigem Umrühren so lange (ungefähr 7—9 Stunden) gekocht, bis eine Probe der sich bildenden Flüssigkeit durch Alkohol nicht mehr gefällt wird; das verdampfende Wasser wird hierbei von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt und nach vollendeter Einwirkung aus der Flüssigkeit die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, oder bei der Darstellung im Grossen durch kohlensauren Kalk, als schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaurer Kalk abgeschieden; die abfiltrirte Lösung wird zur Krystallisation verdampft und aus derselben der Traubenzucker in Krystallen gewonnen. Oder man rührt 100 Theile Stärke mit 400 Theilen Wasser zu einem Breie an, trägt diesen zur Bildung eines dünnen Kleisters langsam und unter Umrühren in 2000 Theile siedendes Wasser, lässt auf 60°—65° abkühlen und digerirt mit 2 Theilen reiner Diastase oder 35 Thln. Malz (die Malzbereitung siehe bei der Gewinnung des Alkohols) einige Zeit, dampft rasch bis zur Syrupdicke ein, lässt erkalten und zieht die hierbei entstehende

körnige Masse mit starkem Alkohol aus, wodurch das gebildete Dextrin ungelöst bleibt, während der Traubenzucker sich auflöst und dann durch Verdampfen der filtrirten Lösung rein erhalten wird.

Holzzucker oder Lumpenzucker heisst der aus Cellulose dargestellte Traubenzucker. Holz, Leinwand, Papier oder alte Lumpen werden mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte längere Zeit in Berührung gebracht, die erhaltene Masse dann mit Wasser vermischt, einige Stunden gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Alkohol nicht mehr gefällt wird und dann wie oben bei der Darstellung aus Stärke mit Schwefelsäure verfahren.

Honigzucker heisst der aus zuckerigem Honig dargestellte Traubenzucker. Zuckeriger Honig (Honig, der durch längeres Stehen krystallinisch geworden ist) wird mit concentrirtem Alkohol behandelt; in diesem löst sich hauptsächlich der in dem Honig enthaltene Fruchtzucker (siehe diesen) auf, während der Traubenzucker zurückbleibt und dann durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Knochenkohle vollständig gereinigt wird.

Harnzucker heisst der aus diabetischem Harne dargestellte Traubenzucker. Der diabetische Harn wird nach *Lehmann* zur Syrupdicke sorgfältig eingedampft. Der erhaltene Syrup erstarrt nach längerem Stehen zu einer festen, gelblich weissen Masse. Diese wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und der ungelöst bleibende Rückstand in heissem verdünntem Alkohol (50—60%) gelöst, die Lösung filtrirt, eingedampft, der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und auf diese Weise der Harnzucker in Krystallen erhalten.

Ameisenzucker. Nach *Wetherill* enthalten die mexikanischen Honig-Ameisen in ihrem Bauche dem Gewichte nach ungefähr acht Mal mehr sogenannten Honig, als das Gewicht ihres Leibes beträgt. Der aus diesen Ameisen gezogene Syrup schmeckt angenehm süss, riecht dem Meerzwiebelsyrup sehr ähnlich und reagirt schwach sauer. Im Wasserbade eingetrocknet, bildet er eine gummiartige, in gewöhnlichem Alkohol vollkommen lösliche Masse, welche aber keine Spur von Krystallisation zeigt, $= C^{12}H^{14}O^{14}$ zusammengesetzt und im Uebrigen vollkommen identisch mit dem Traubenzucker ist.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der Traubenzucker krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser = $C^{12}H^{12}O^{12} + 2aq.$ in rundlichen, warzenförmigen, zwischen den Zähnen knirschenden, aus kleinen rhombischen, blumenkohlartig gruppirten Blättchen bestehenden Conglomeraten. Er ist weiss, in Wasser zweimal schwerer löslich als der Rohrzucker, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich. Seine wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, reagirt neutral und schmeckt weniger süss als die Rohrzucker-, doch süsser als die Milchzuckerlösung. — Der Traubenzucker ist ein wichtiges Nahrungsmittel und dient hauptsächlich zur Unterhaltung der Respiration, doch scheint er auch zuweilen im thierischen Organismus in Fett umgewandelt zu werden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der Traubenzucker schmilzt schon bei 100° und verliert hierbei sein Krystallwasser. Bei 140° verwandelt er sich in Caramel und in höherer Temperatur verhält er sich gleich dem Rohrzucker.

Bringt man eine Traubenzuckerlösung mit Hefe in Berührung, so tritt in kurzer Zeit eine lebhafte Gährung ein und der Traubenzucker zerfällt hierbei direct in Alkohol und Kohlensäure; denn

$$\begin{array}{lll} \text{2 Aeq. Alkohol} \ldots\ldots & = & C^8H^{12}O^4 \\ \text{4 Aeq. Kohlensäure..} & = & C^4 \quad O^8 \\ \hline \text{1 Aeq. Traubenzucker} & = & C^{12}H^{12}O^{12}. \end{array}$$

Diese interessante Zersetzung des Traubenzuckers ist von grosser Wichtigkeit, da die Gewinnung des Alkohols und der spirituösen Getränke überhaupt auf derselben beruht (siehe Alkohol).

Der Traubenzucker wird durch faulen Käse, wie der Rohrzucker, in Milchsäure und Buttersäure umgewandelt.

Uebergiesst man Traubenzucker mit concentrirter Schwefelsäure, so wird er dadurch nicht so schnell geschwärzt wie der Rohrzucker. Eine Schwärzung tritt erst bei stärkerem Erhitzen ein. Dagegen erhält man beim Uebergiessen des Traubenzuckers mit der Schwefelsäure eine gepaarte, jedoch sehr unbeständige Verbindung, die **Zuckerschwefelsäure** = $C^{24}H^{20}O^{20}, SO^3 + HO$. — Verdünnte Schwefelsäure, sowie auch Salzsäure und Phosphorsäure, verändern selbst bei anhaltendem Kochen den Traubenzucker nicht oder wenigstens nur sehr langsam. — Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker gleich dem Rohrzucker in Zuckersäure und Oxalsäure umgewandelt. — Durch Chlor soll der Zucker zu Salzsäure und Zuckersäure zersetzt werden. — Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet aus dem Traubenzucker eine explosive Nitroverbindung.

Der Traubenzucker wird beim Kochen mit Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien sehr schnell zersetzt und unterscheidet sich dadurch besonders von dem Rohr-

zucker, welcher gerade umgekehrt durch Säuren leicht, dagegen durch Alkalien wenig zersetzt wird. — Kocht man eine Traubenzuckerlösung mit Kali, so färbt sie sich bald schön braunroth und verbreitet einen stechend süsslichen Geruch, verliert auch ihr Ablenkungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl. — Versetzt man eine verdünnte Traubenzuckerlösung in der Kälte mit Kali und fügt nachher einen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, so entsteht eine schöne dunkelblaue Lösung, die aber bei längerem Stehen erst grün wird und dann rothes Kupferoxydul ausscheidet. Sehr schnell geht diese Veränderung beim Kochen der Flüssigkeit vor sich. Da die kleinsten Mengen von Traubenzucker auf diese Weise erkennbar werden, so benutzt man dieses Verhalten zur Nachweisung desselben im Harne u. s. w. (Siehe Zuckerproben im analytischen Anhange).

Löst man geschmolzenen Traubenzucker in concentrirter Kali- oder Natronlauge auf und übersättigt die erhaltene braune Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich eine schwarze, flockige, in Wasser unlösliche Substanz, **Melassinsäure** $= C^{24}H^{12}O^{10}$ aus.

Lässt man eine mit Traubenzucker gesättigte, filtrirte Lösung von Kalkhydrat etwa 3—4 Wochen in einem offenen Gefässe stehen, so verschwindet die alkalische Reaction und es bildet sich eine dunkle Flüssigkeit, welche die Kalksalze zweier neuen Säuren enthält. Aus dieser wird zunächst der überschüssige Kalk durch Einleiten eines Kohlensäuregas-Stromes gefällt; dann wird filtrirt und so lange eine Lösung von dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd hinzugesetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Dieser ist apoglucinsaures Bleioxyd. Er wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und auf diese Weise die freie **Apoglucinsäure** $= C^{18}H^{9}O^{8} + 2HO$ gewonnen. Sie ist braun, schwach sauer, löst sich in Wasser, bildet mit den Basen braune, meist in Wasser lösliche Salze und geht, mit Schwefelsäure behandelt, leicht in Huminsäure über. Sie bildet überhaupt ein Uebergangsglied zwischen den Süssstoffen und Humuskörpern (siehe diese). — Die von dem apoglucinsauren Bleioxyde getrennte Flüssigkeit wird nun von Neuem mit dreifach basisch essigsaurem Bleioxyde versetzt und ein weisser Niederschlag von glucinsaurem Bleioxyd erhalten. Derselbe wird gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung der freien **Glucinsäure** $= C^{8}H^{5}O^{5}$ im luftleeren Raume verdunstet. Nach *Peligot* ist die reine Glucinsäure eine weisse, nicht krystallinische, deutlich sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche, an der Luft feucht werdende Masse. Nach *Mulder* ist sie weiss, hart, wird nicht feucht an der Luft, ist in Wasser und Alkohol löslich. Sie wurde auch **Kalizuckersäure** genannt und bildet sich neben den Humuskörpern bei der Einwirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zucker. — Die Glucinsäure verändert sich sehr leicht und geht schon bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung für sich oder mit sehr verdünnten Säuren in Apoglucinsäure über. Durch concentrirte Säuren wird sie direct in Humuskörper umgewandelt. Mit den Alkalien bildet sie lösliche Verbindungen.

Verbindungen: Der Traubenzucker kann gleich dem Rohrzucker mit den starken Basen, besonders mit Kalkerde verbunden werden. Ausgezeichnet ist er auch durch sein Vermögen, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Verbindung zu bilden.

Der Traubenzucker-Kalk $= 2CaO + C^{12}H^{12}O^{12}$ bildet sich beim Uebergiessen von Traubenzucker mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren der Lösung und Versetzen derselben mit Alkohol, wodurch die Verbindung als käsiger Niederschlag oder als zähe klebrige, beim Trocknen glänzend und durchscheinend werdende Masse niedergeschlagen wird. Beim Erhitzen wird sie braun und zersetzt sich.

Traubenzucker-Chlornatrium $= NaCl + 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 2$ aq. wird durch Sättigen einer concentrirten Traubenzuckerlösung mit Kochsalz und Verdampfen zur Krystallisation erhalten. Diese Verbindung krystallisirt nach den gewöhnlichen Angaben in grossen regelmässigen sechsseitigen Doppelpyramiden, die aber nach *Pasteur* nicht dem hexagonalen, sondern dem rhombischen Systeme angehören. Die Krystalle sind hart, farblos, leicht pulverisirbar und von 1,54 spec. Gew. Sie sind luftbeständig, in Wasser leicht zu einer süsssalzig schmeckenden Flüssigkeit, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen auf 160° bräunen sie sich.

12. Fruchtzucker, unkrystallinischer Zucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$.

Von allen Zucker-Arten ist der sogenannte Fruchtzucker oder **Schleimzucker** am wenigsten bekannt. — Am reinsten lässt sich derselbe aus dem Honig, in welchem er sich neben Traubenzucker findet, auf die Weise darstellen, dass man den Honig mit concentrirtem Alkohol behandelt, worin sich der Fruchtzucker auflöst, während der Traubenzucker ungelöst bleibt. — Der Fruchtzucker findet sich neben Traubenzucker in allen süssen Früchten, besonders auch in den Weintrauben. Je süsser diese schmecken, desto mehr Fruchtzucker enthalten sie. — Der Fruchtzucker entsteht ferner neben dem Traubenzucker bei der Umwandlung von Inulin und Rohrzucker durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren, sowie auch bei der Behandlung mit Fermenten. — Nach *Dubrunfaut* ist z. B. der sogenannte **Syrup**

oder **Syrupzucker**, welcher das polarisirte Licht gar nicht ablenkt und sich beim Kochen einer Zuckerlösung an der Luft bildet, bis jede Spur der Krystallisationsfähigkeit verschwunden ist, nichts anderes, als ein Gemenge oder eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Fruchtzucker und Traubenzucker. Ein ähnliches Gemenge scheint der sogenannte **Dextrinzucker** zu sein, welcher das polarisirte Licht etwas nach rechts ablenkt und sich bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker neben dem letzteren bildet.

Der Fruchtzucker besitzt nicht das Vermögen zu krystallisiren und erscheint gewöhnlich als ein zäher sehr süss schmeckender Syrup. Er ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich und lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab.

Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen ziemlich schnell, färbt sich dabei dunkel und verliert ihr linksdrehendes Vermögen. Durch Hefe kann der Fruchtzucker sehr schnell in Gährung versetzt werden und er scheint direct gährungsfähig zu sein. Er zerfällt hierbei wie der Traubenzucker in Alkohol und Kohlensäure. In den übrigen Verhältnissen stimmt der Fruchtzucker mit dem Traubenzucker überein.

C. Gruppe der Neutralstoffe.

Die der Gruppe der Neutralstoffe angehörenden Körper sind theils wirkliche Bestandtheile der Pflanzen, theils erscheinen sie als die allgemeinsten Zersetzungsproducte derselben. — Sie haben nur die allgemeinen Eigenschaften mit einander gemein, dass sie entweder keinen oder nur einen sehr unbedeutenden Geschmack besitzen, geruchlos, nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und sich völlig indifferent verhalten. Im Allgemeinen sind die Neutralstoffe wenig bekannt und nur in einigen einzelnen Fällen vermögen wir über ihre rationelle Zusammensetzung Aufschluss zu geben. Die Neutralstoffe sind unter sich selbst sehr verschieden. Einige derselben gehören zu den wichtigsten und allgemeinsten Pflanzenstoffen. Diese schliessen sich eng an die Süssstoffe, besonders an die wirklichen Zuckerarten an, mit welchen sie das Verhältniss gemein haben, dass sie eine gleiche Anzahl

Verbindungen: Der Traubenzucker kann gleich dem Rohrzucker mit den starken Basen, besonders mit Kalkerde verbunden werden. Ausgezeichnet ist er auch durch sein Vermögen, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Verbindung zu bilden.

Der Traubenzucker-Kalk $= 2CaO + C^{12}H^{12}O^{12}$ bildet sich beim Uebergiessen von Traubenzucker mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren der Lösung und Versetzen derselben mit Alkohol, wodurch die Verbindung als käsiger Niederschlag oder als zähe klebrige, beim Trocknen glänzend und durchscheinend werdende Masse niedergeschlagen wird. Beim Erhitzen wird sie braun und zersetzt sich.

Traubenzucker-Chlornatrium $= NaCl + 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 2$ aq. wird durch Sättigen einer concentrirten Traubenzuckerlösung mit Kochsalz und Verdampfen zur Krystallisation erhalten. Diese Verbindung krystallisirt nach den gewöhnlichen Angaben in grossen regelmässigen sechsseitigen Doppelpyramiden, die aber nach *Pasteur* nicht dem hexagonalen, sondern dem rhombischen Systeme angehören. Die Krystalle sind hart, farblos, leicht pulverisirbar und von 1,54 spec. Gew. Sie sind luftbeständig, in Wasser leicht zu einer süsssalzig schmeckenden Flüssigkeit, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen auf 160° bräunen sie sich.

12. Fruchtzucker, unkrystallinischer Zucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$.

Von allen Zucker-Arten ist der sogenannte Fruchtzucker oder **Schleimzucker** am wenigsten bekannt. — Am reinsten lässt sich derselbe aus dem Honig, in welchem er sich neben Traubenzucker findet, auf die Weise darstellen, dass man den Honig mit concentrirtem Alkohol behandelt, worin sich der Fruchtzucker auflöst, während der Traubenzucker ungelöst bleibt. — Der Fruchtzucker findet sich neben Traubenzucker in allen süssen Früchten, besonders auch in den Weintrauben. Je süsser diese schmecken, desto mehr Fruchtzucker enthalten sie. — Der Fruchtzucker entsteht ferner neben dem Traubenzucker bei der Umwandlung von Inulin und Rohrzucker durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren, sowie auch bei der Behandlung mit Fermenten. — Nach *Dubrunfaut* ist z. B. der sogenannte **Syrup**

oder **Syrupzucker**, welcher das polarisirte Licht gar nicht ablenkt und sich beim Kochen einer Zuckerlösung an der Luft bildet, bis jede Spur der Krystallisationsfähigkeit verschwunden ist, nichts anderes, als ein Gemenge oder eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Fruchtzucker und Traubenzucker. Ein ähnliches Gemenge scheint der sogenannte **Dextrinzucker** zu sein, welcher das polarisirte Licht etwas nach rechts ablenkt und sich bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker neben dem letzteren bildet.

Der Fruchtzucker besitzt nicht das Vermögen zu krystallisiren und erscheint gewöhnlich als ein zäher sehr süss schmeckender Syrup. Er ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich und lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab.

Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen ziemlich schnell, färbt sich dabei dunkel und verliert ihr linksdrehendes Vermögen. Durch Hefe kann der Fruchtzucker sehr schnell in Gährung versetzt werden und er scheint direct gährungsfähig zu sein. Er zerfällt hierbei wie der Traubenzucker in Alkohol und Kohlensäure. In den übrigen Verhältnissen stimmt der Fruchtzucker mit dem Traubenzucker überein.

C. Gruppe der Neutralstoffe.

Die der Gruppe der Neutralstoffe angehörenden Körper sind theils wirkliche Bestandtheile der Pflanzen, theils erscheinen sie als die allgemeinsten Zersetzungsproducte derselben. — Sie haben nur die allgemeinen Eigenschaften mit einander gemein, dass sie entweder keinen oder nur einen sehr unbedeutenden Geschmack besitzen, geruchlos, nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und sich völlig indifferent verhalten. Im Allgemeinen sind die Neutralstoffe wenig bekannt und nur in einigen einzelnen Fällen vermögen wir über ihre rationelle Zusammensetzung Aufschluss zu geben. Die Neutralstoffe sind unter sich selbst sehr verschieden. Einige derselben gehören zu den wichtigsten und allgemeinsten Pflanzenstoffen. Diese schliessen sich eng an die Süssstoffe, besonders an die wirklichen Zuckerarten an, mit welchen sie das Verhältniss gemein haben, dass sie eine gleiche Anzahl

von Wasserstoff- und Sauerstoff-Aequivalenten enthalten. Sie bilden mit den Süssstoffen eine Reihe von Körpern, welche von vielen Chemikern Kohlehydrate genannt werden (siehe unten). Einige andere Neutralstoffe finden sich nur in einzelnen Pflanzen oder Pflanzengattungen und vermitteln den Uebergang von der Gruppe der Geschmackstoffe zu derjenigen der wirklichen Harze. — Da nun die Neutralstoffe in ihren Verhältnissen, sowohl in der Zusammensetzung, als in dem Vorkommen und den Eigenschaften, so viele Verschiedenheiten zeigen, so lassen sie sich am besten in folgende Abtheilungen bringen:

a) In Zucker überführbare Neutralstoffe.
b) Pektinsubstanzen.
c) Humuskörper.
d) Harzige Neutralstoffe.

a) *In Zucker überführbare Neutralstoffe.*

Die in Zucker überführbaren Neutralstoffe gehören fast ausschliesslich nur dem Pflanzenreiche an und sind besonders dadurch wichtig, dass sie die allgemeinsten Bestandtheile der Pflanzen sind und keiner wirklichen Pflanze fehlen. Sie stehen in einem ausserordentlich nahen Zusammenhange mit den bei den Süssstoffen behandelten Zuckerarten, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung als auch in Bezug der Zersetzungsproducte, die sie bei der Einwirkung der verschiedenen Agentien geben. Noch auffallender wird dieser Zusammenhang durch ihre Eigenschaft, leicht unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aequivalenten Wasser in die gährungsfähigen Zuckerarten, in Traubenzucker oder in Fruchtzucker überzugehen. Erwärmt man sie nämlich mit verdünnten Säuren oder mit gewissen Fermenten, so wird hierdurch auf eine kaum genügend zu erklärende Weise diese Umwandlung bedingt. Bis jetzt kennt man folgende von diesen in Zucker überführbaren Neutralstoffen:

1. Cellulose = $C^{12}H^{10}O^{10}$.
2. Stärke = $C^{12}H^{10}O^{10}$.
3. Inulin = $C^{12}H^{10}O^{10}$.
4. Dextrin = $C^{12}H^{10}O^{10}$.
5. Gummi = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Diese Stoffe besitzen, wie aus ihren Formeln hervorgeht, genau dieselbe Elementarzusammensetzung; sie sind also nicht nur alle in Zucker überführbar, sondern sie zeigen auch unter sich eine merkwürdige Analogie und können in verschiedener Weise selbst in einander übergeführt werden. Sie sind alle mit einander isomer und die Natur lässt uns erkennen, dass sie nicht scharf von einander getrennt werden dürfen, sondern dass sie durch besondere Zwischenglieder innig mit einander, gleichsam zu einem vielfach modificirt erscheinenden Ganzen verknüpft sind. So bilden die Korksubstanz und das Amyloïd die Uebergänge von der Cellulose zu der Stärke. Durch die Moosstärke wird die Stärke mit dem Pflanzenschleim und Gummi, durch das Inulin mit dem Dextrin und durch das letztere werden diese sämmtlichen Körper mit dem Zucker verknüpft. Für das Pflanzenleben sind jedenfalls diese Verhältnisse von hoher Bedeutung, wenn wir auch zur Zeit noch nicht im Stande sind, sie richtig zu erkennen. — Die in Zucker überführbaren Neutralstoffe sind, wie die Zuckerarten, sogenannte **Kohlehydrate** (siehe S. 369); d. h. sie enthalten die Aequivalente von Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse wie im Wasser. Die meisten Chemiker stellen sie daher mit den Zuckerarten in eine Gruppe zusammen und nennen sie Kohlehydrate, ein Name, der wohl kaum die Vortheile besitzt, die man ihm nachrühmt; denn da diese Stoffe alle mit einander isomer sind, so lässt sich ihre Zusammensetzung auch ohne diesen Allgemein-Namen leicht merken und sonst kann derselbe nur zu Irrthümern Veranlassung geben, da es ausserdem noch eine grosse Menge von Substanzen giebt, welche auch Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten und daher mit dem gleichen Rechte Kohlehydrate genannt werden könnten, wie z. B. das Essigsäurehydrat, das Milchsäurehydrat, das Brasilin, die Rutinsäure, das Morindin, das Alizarin, das Chinaroth, das Furfurol und viele andere ganz verschiedene Körper mehr. Ueberdiess wird es wohl Niemandem einfallen, die sogenannten Kohlehydrate wirklich als Hydrate von Kohlenstoff betrachten zu wollen.

Die in Zucker überführbaren Neutralstoffe zeigen die meisten Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu den Lösungsmitteln. Sie sind wie die Cellulose entweder ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln, oder sie bilden, wie die Stärke, mit heissem Wasser

einen Kleister ohne sich aufzulösen, oder sie lösen sich wie das Inulin nur in siedendem Wasser auf, oder sie sind wie Dextrin und Gummi auch in der Kälte leicht in Wasser löslich. Sämmtliche Körper sind farblos, nicht krystallisirbar, doch wie die Cellulose und die Stärke entweder organisirt oder wie die übrigen ganz amorph. Sie können als Nahrungsmittel betrachtet werden. Gegen andere Körper verhalten sie sich ziemlich indifferent, nur mit starken Basen können sie zu losen Verbindungen vereinigt werden, sonst sind sie ganz neutral, völlig geruchlos und geschmacklos. Durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie in eigenthümliche, leicht explodirbare und entzündliche Nitroverbindungen übergeführt, welche Umwandlung auch der Zucker bei gleicher Behandlung zeigt. Mit Salpetersäure gekocht gehen sie theils in Zuckersäure, theils in Schleimsäure über. Auf den polarisirten Lichtstrahl wirkt nur das Dextrin ablenkend ein. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ihre rationelle Zusammensetzung ist eben so wenig bekannt, wie die der Süssstoffe. Ihre Nutzbarkeit für den Menschen ist eine ausserordentlich ausgebreitete und unerschöpflich vielseitige.

1. Pflanzenfaser, Cellulose $= C^{12}H^{10}O^{10}$ oder $= C^{24}H^{21}O^{21}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Pflanzenfaser ist der allgemeinste, nie fehlende Bestandtheil der Pflanzen. In diesen findet sie sich nie aufgelöst, sondern stets nur fest und zwar organisirt. Sie ist z. B. der Hauptbestandtheil des Holzes, der Wurzelfasern, der Blätter, des Pflanzenmarkes, der Baumwollenfasern, überhaupt aller pflanzlichen Gewebe; denn jede Pflanzenzelle ist von einer Membran umgeben und diese Membran ist mehr oder weniger reine Cellulose. Im Thierreiche ist sie bis jetzt nur in einigen niedrigen Thieren wie z. B. in den Ascidien mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. — Künstlich ist es noch nicht gelungen, Cellulose aus anderen Substanzen darzustellen. Ueber ihre Bildung in den Pflanzen ist besonders die Ansicht herrschend, dass sie durch eine eigenthümliche Umwandlung von Zucker, Dextrin oder Stärke entsteht.

Zur Reindarstellung der Cellulose wendet man am besten schwedisches Filtrirpapier oder Baumwolle oder Hollundermark an, indem man diese Körper zuerst mit verdünntem Kali, dann mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser und, wenn es nothwendig erscheint, auch noch mit Alkohol und Aether auskocht. Was hierbei ungelöst zurückbleibt, ist die reine Cellulose.

Eigenschaften und **physiologisches Verhalten**: Die Eigenschaften der Cellulose sind sehr verschieden, je nach den Körpern, aus welchen sie dargestellt worden ist. Aus dem Holze, in welchem dieselbe mit der sogenannten inkrustirenden Materie (einer wachsartigen, bis jetzt noch nicht genau bekannten Substanz) so innig verbunden ist, dass sie sich nicht rein von der letzteren abscheiden lässt, wird sie in einem viel dichteren cohärenteren Zustande erhalten, als aus dem Marke der Pflanzen, welches beinahe nur Cellulose enthält. Und in den Keimhüllen der Früchte von *Phytelephas* ist sie so dicht, dass sie politurfähig wird. — Die reine, aus Papier dargestellte Cellulose erscheint als eine weisse schwammige Masse von 1,525 spec. Gew. Sie ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie weder in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, noch in verdünnten Säuren und Alkalien auflöslich ist. Aufgelöst kann sie überhaupt nur unter Verlust ihrer Existenz werden. — Die Cellulose ist nur dann verdauungsfähig, wenn ihre Fasern noch sehr zart sind, wie in den jungen Trieben und Knospen der Pflanzen; im cohärenteren Zustande widersteht sie auch der zersetzenden Kraft des Magensaftes vollständig und kann unverändert in den Fäces aufgefunden werden. — Die Cellulose hat früher noch verschiedene andere Namen erhalten, wie: Holzfaser, Lignin, Fungin, Medullin, Lichenin, Xylon, Sclerogen.

Anwendung: Im chemisch reinen Zustande wird die Cellulose wenig benutzt. Im unreinen Zustande dagegen, wie sie in den verschiedenen Pflanzentheilen, besonders im Holze, in den Faserbündeln, den Samenkapseln u. s. w. vorkömmt, ist sie für den Haushalt, die Gewerbe und Industrie gleich unentbehrlich. Berücksichtigen wir hier nur den unberechenbaren Nutzen des Holzes als Bau- und Brennmaterial und die ausserordentliche Anwendung der reineren langen Pflanzenfaser, der Faserbündel in der Spinnerei und We-

berei. Die Samenwolle der Kapsel von der Baumwollenstaude liefert uns die Baumwolle; die langen Bastfasern der Stengel des Flachses und Hanfes werden zur Gewinnung der Leinwand benutzt. Ueberhaupt werden aus den Fasern noch sehr vieler anderer Pflanzen Gewebe fabricirt. — Sind diese verschiedenartigen Gewebe aber abgetragen, die aus denselben verfertigten Kleidungsstücke schmutzig und zerrissen, dann werden sie doch noch sorgfältig gesammelt und bilden als „alte Lumpen“ das Hauptmaterial zu der Papierfabrikation. (Die Unterscheidung der Baumwollenfaser von der Flachsfaser und Hanffaser siehe im analytischen Anhange.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Cellulose ist durch ihre sehr grosse Beständigkeit ausgezeichnet, dennoch kann sie, verschiedenen Einflüssen ausgesetzt, mannigfache Umwandlungen und Zersetzungen erleiden.

Die Cellulose in höherer Temperatur hält sich beim Erhitzen auf 120° — 150° unverändert. In höherer Temperatur färbt sie sich ohne zu schmelzen erst braun, dann schwarz und unter Entwicklung einer grossen Menge verschiedener, theils gasförmiger, theils flüssiger Producte, bleibt zuletzt reiner Kohlenstoff zurück, welcher noch die ursprüngliche Form der zur trockenen Destillation angewandten Cellulose besitzt. (Auf dieser Zersetzung beruht die Gewinnung der Holzkohle aus dem Holze.) — Die gasförmigen Producte der trockenen Destillation der Cellulose (oder auch des Holzes) sind, ausser Kohlenoxydgas und Kohlensäure, besonders mehrere brennbare Kohlenwasserstoffe und zuletzt reines Wasserstoffgas. Die flüssigen Producte theilen sich in zwei Schichten, von welchen die untere oder sogenannte Theerschicht besonders flüssige und in diesen aufgelöste feste Kohlenwasserstoffe, sowie auch verschiedene brenzliche Oele, wie Kreosot (siehe Producte der trockenen Destillation), enthält, während die obere oder wässerichte Schichte aus Wasser, Holzgeist, Essigsäure, Aceton und mehreren andern Substanzen besteht.

Die Cellulose mit Fermenten: Obschon die Cellulose der gährungserregenden Wirkung der Hefe und vieler anderen Fermente widersteht, so kann sie doch durch gewisse Fermente aufgelöst und umgewandelt werden. Solche Umwandlungen erleidet sie besonders häufig nach *Mitscherlich* beim Keimen und der Entwicklung einer Pflanze, wenn dieses auf Kosten eines Samenkornes oder eines Theils der Pflanze selbst stattfindet, wobei die Cellulose aufgelöst wird. — Ferner hat *Mitscherlich* die wichtige Beobachtung gemacht, dass faule Kartoffel, welche man im Wasser zertheilt, im Stande ist, eine grosse Menge von Cellulose umzuwandeln und sie zu einer schleimigen fadenziehenden Flüssigkeit aufzulösen. Die in dieser Weise als Ferment auf die Cellulose wirkende faule Kartoffel ist somit eine Hauptbedingung zur Kartoffelkrankheit. Wenn die faule Kartoffel mit gesunden Kartoffeln einige Zeit in Berührung bleibt, so werden in den letz-

tern durch die fäulnisserregende Wirkung der erstern zuerst die das Stärkemehl enthaltenden Zellen von einander getrennt, dann wird die Zellenwandung (Cellulose) derselben aufgelöst und erst zuletzt geht in Folge dieser Lösung auch der Zelleninhalt (die Stärke) in Zersetzung über. Die Fäulniss des Zelleninhalts ist daher bei der Kartoffelkrankheit nicht die Krankheit selbst, sondern erst eine Folge derselben.

Die Cellulose unter den äusseren Einflüssen: Die Cellulose ist im reinsten Zustande sehr beständig, in trockner Luft erhält sie sich ewige Zeiten unverändert und selbst in feuchter Luft wird sie nur langsam zersetzt. Ist sie aber wie in den pflanzlichen Geweben, besonders im Holze, mit inkrustirender Materie und kleinen Mengen stickstoffhaltiger Körper verunreinigt, so können die äusseren Einflüsse, die Luft, Feuchtigkeit, verschiedene Temperatur, Licht etc. leichter eine Zersetzung hervorrufen, weil dann die die Cellulose verunreinigenden Körper zunächst in Fäulniss übergehen und dann als Fermente auf die Cellulose selbst fäulnisserregend einwirken. Unter solchen Verhältnissen beobachten wir daher, dass das Holz, besonders wenn es noch frisch ist, leicht in Fäulniss oder Verwesung übergehen kann. Sucht man die das Holz verunreinigende, die Zerstörung desselben bedingende stickstoffhaltige Substanz, indem man sie mit andern Körpern vereinigt, unwirksam zu machen, so wird dadurch das Holz geschützt, conservirt. Solche Holzconservationsmittel sind besonders Sublimat, Holzessig, Theer, Gerbstofflösung, überhaupt Körper, welche mit der stickstoffhaltigen Substanz des Holzes der Fäulniss nicht mehr fähige Verbindungen bilden. — Die Producte der Zersetzung der Pflanzenfaser durch die äusseren Einflüsse sind verschieden, je nachdem sich mehr die Luft oder mehr das Wasser an dieser Zersetzung betheiligt. — Faulen die abgestorbenen Pflanzen oder Pflanzentheile in der feuchten Atmosphäre, so entstehen ziemlich sauerstoffreiche neue Verbindungen. Diese sind die Humuskörper (siehe diese), welche wir besonders in der Ackererde, Dammerde u. s. w. antreffen. — Erleiden krautartige Gewächse unter Wasser, also bei geringem gehemmtem Luftzutritt eine Fäulniss, so bildet sich der sogenannte **Torf**, der neben erdigen Theilen ziemlich kohlenstoffreiche, noch wenig untersuchte, theils humusartige, theils wachs- oder harzartige Substanzen enthält, welchen er seinen Werth als Brennmaterial verdankt. Gehen baumartige Gewächse, die unter einer Decke von Sand, Schlamm, Schutt oder Gerölle begraben worden sind, unter Einfluss der Feuchtigkeit allmälig in Verwesung über, so entsteht die **Braunkohle**, bei welcher die Structur des Holzes noch deutlich zu erkennen ist. Diese enthält sehr kohlenstoffreiche meistens harzartige Verbindungen und wahrscheinlich auch überschüssigen Kohlenstoff. Werden ganze Wälder mit heissen Gebirgsmassen bedeckt und wirken Hitze, Feuchtigkeit und sehr starker Druck zugleich zerstörend ein, so wird die Structur des Holzes hierdurch ganz vernichtet und es bilden sich die **Anthracite** und die **Steinkohlen**, welche aus beinahe reinem Kohlenstoff bestehen. Solche Erscheinungen kamen in der vorhistorischen Zeit vor; durch diese wurden die colossalen

üppigen ersten Wälder der Urzeit zerstört und in den Steinkohlenlagern erblicken wir die für uns als Brennmaterial so unentbehrlichen Ueberreste derselben.

Cellulose mit Schwefelsäure: Behandelt man die reine Cellulose in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure oder in der Siedhitze einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so geht sie ohne Bildung von Nebenproducten vollständig in Stärke, Dextrin und Traubenzucker über (siehe S. 389 und über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen Gewebe, besonders auf Leinwand und Baumwolle, im analytischen Anhange). — Erhitzt man die Cellulose besonders im unreinen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, so wird sie dadurch geschwärzt; es entweichen Kohlensäure und schweflige Säure, es bilden sich Humuskörper und zuletzt bleibt eine schwefelhaltige kohlige Masse zurück. — Aehnlich der Schwefelsäure, nur etwas weniger energisch wirkt die Salzsäure auf die Cellulose ein.

Cellulose mit Salpetersäure: Die Cellulose wird von verdünnter Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. selbst beim Sieden nicht oder nur wenig verändert. Durch concentrirte rauchende Salpetersäure wird sie dagegen in der Kälte sowohl, als in der Hitze entweder in andere neue Producte umgewandelt oder vollständig zerstört. Erhitzt man die Cellulose mit concentrirter Salpetersäure, so entwickeln sich in grosser Menge rothe Dämpfe von salpetriger Säure und die Cellulose wird vollständig zerstört. — Behandelt man schwedisches Filtrirpapier kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so wird dieses ohne bedeutende Gasentwicklung in eine gallertartige Masse, in das sogenannte **Xyloïdin** umgewandelt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 130° eine weisse, amorphe, geschmacklose, in Wasser und Weingeist unlösliche Masse darstellt. Das Xyloïdin schmilzt beim Erhitzen; es lässt sich leicht entzünden und brennt rasch ab, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure ist es auflöslich. — Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich $= C^{12} H^{9} (NO^{4}), O^{9}$. Es entsteht auch beim Behandeln von Stärke mit rauchender Salpetersäure (siehe Zersetzungen der Stärke) und wird daher auch **Nitroamylum** genannt.

Cellulose mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure oder Salpeter: Taucht man reine Cellulose z. B. reine Baumwolle, schwedisches Filtrirpapier oder feine Leinwand in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure oder Kalisalpeter ein, so ist die Einwirkung noch viel rascher und heftiger, als bei Anwendung von Salpetersäure allein und die Cellulose geht hierbei in eine eigenthümliche Nitroverbindung, in die **Nitrocellulose**, **Pyroxylin** oder **Schiessbaumwolle** über. Die sogenannte Schiessbaumwolle besitzt je nach ihrer Darstellung verschiedene Eigenschaften und es ist wahrscheinlich, dass unter diesem Namen mehrere in ihrer Zusammensetzung etwas abweichende Nitrosubstitutionsproducte der Cellulose zusammengefasst werden. — Der Unterschied der Schiessbaumwolle beruht hauptsächlich auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in einem Gemenge von Alkohol und

Aether oder in reinem Aether, indem diejenige, welche sich bei Behandlung der Baumwolle mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet, in dem Alkohol-Aether gewöhnlich unlöslich ist, während sich die beim Behandeln mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpeter dargestellte leicht und vollständig auflöst. — Die beste Methode zur Bereitung der in Aether löslichen Schiessbaumwolle ist nach *Mann* folgende: 20 Theile gepulverter Kalisalpeter werden in einem Glascylinder mit 31 Theilen Schwefelsäure $= 3\ (HO, SO^3) + HO$ von 1,835 spec. Gew. übergossen. Das Gemisch wird so lange umgerührt, bis der Salpeter ganz zergangen ist. In die noch heisse Mischung, deren Temperatur aber höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann 1 Theil Baumwolle ein und arbeitet diese gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden bei einer Temperatur von 28° — 30° stehen lässt. Man bringt dann das Gemenge in eine Porzellanschale, übergiesst es mit kaltem Wasser und wäscht so lange aus, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Das erhaltene Präparat wird endlich mit Wasser ausgekocht, um es von dem hartnäckig anhängenden schwefelsauren Kali zu befreien und dann durch Auspressen zwischen Löschpapier getrocknet. — Die in Alkohol-Aether nicht oder wenigstens nicht vollständig lösliche Schiessbaumwolle kann man durch 10 — 15 Minuten langes Eintauchen reiner Baumwolle in ein Gemenge von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure (von 1,45 spec. Gew.), Auswaschen der gebildeten Masse mit viel kaltem Wasser, Auspressen zwischen Papier und Trocknen bei gelinder Temperatur (50—60°) darstellen. — Die Schiessbaumwolle soll nach *Bechamp* nur dann in Aether löslich sein, wenn sie durch Eintauchen von Baumwolle in ein erwärmtes Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure dargestellt wird. Behandelt man dagegen die Baumwolle mit einem solchen Gemenge in der Kälte, so bildet sich eine in Aether unlösliche Schiessbaumwolle. Diese wird aber leicht in die lösliche oder sogenannte Collodiumwolle übergeführt, wenn man sie nochmals in der Wärme mit demselben Gemenge behandelt.

Die Schiessbaumwolle oder das Pyroxylin ist im trockenen Zustande von der reinen Baumwolle auch selbst unter dem Microscop nicht zu unterscheiden. Befeuchtet man aber nach *Kindt* reine Baumwolle oder Schiessbaumwolle mit einer Jodlösung und setzt man nach einiger Zeit etwas von einer mit 4 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die reine Baumwolle blau, die Schiessbaumwolle dagegen gelb, wodurch beide Körper leicht von einander unterschieden werden können. Die Schiessbaumwolle ist in Schwefelsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gew. farblos und ebenso leicht wie gewöhnliche Baumwolle löslich; wird die Lösung auf 100° erhitzt, so färbt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydgas braun. — Auch in Salpetersäure löst sich die Schiessbaumwolle bei langsamem Erwärmen von 38° bis auf 67° auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser als Pulver gefällt. In Wasser und Alkohol ist sie unauflöslich; dagegen löst sich die, nach der von *Mann* empfohlenen Methode

dargestellte leicht und vollständig in Aether, oder in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether zu einer durchsichtigen, gallertartigen, dicklichen Flüssigkeit auf, welche, wenn sie auf verschiedene Flächen z. B. auf die Haut gegossen wird, rasch eintrocknet und auf dieser einen glänzenden, wasserdichten, luftbeständigen, durch Reiben stark elektrisch werdenden, leicht entzündlichen und rasch ohne Rückstand abbrennenden Rückstand hinterlässt. Diese Lösung der Schiessbaumwolle in Aether hat unter dem Namen **Collodium** oder **Collodion** eine ausgedehnte Anwendung, besonders in der Chirurgie erlangt. Ein ausgezeichnetes Collodium erhält man, wenn man die nach der Methode von *Mann* dargestellte, noch etwas feuchte Schiessbaumwolle mit einem Gemenge von 7—8 Theilen gewöhnlichem wasserhaltigem Aether und 1 Theil absolutem Alkohol übergiesst, wobei sogleich die Lösung erfolgt. — Auch in Kalilauge ist die Schiessbaumwolle vollständig auflöslich, doch wird sie hierbei zersetzt. — Die Schiessbaumwolle ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie beim plötzlichen Erhitzen auf 60° bis 100° oder durch einen heftigen Hammerschlag explodirt und ohne Rückstand unter Bildung vou Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydgas und Wasser lebhaft abbrennt; doch scheint sie bei mehrjährigem Aufbewahren einen Theil ihrer explosiven Kraft einzubüssen. Bei sehr allmäligem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe langsam und brennt dann erst in einer Temperatur von 200 bis 230° ab. Man hat die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel für das Schiesspulver vorgeschlagen, doch haben die vielfach hierüber angestellten Versuche wenigstens bis jetzt die erwarteten Resultate nicht erreicht und das Schiesspulver kann wenigstens zum Gebrauche für die Feuergewehre nicht mit Vortheil durch die Schiessbaumwolle ersetzt werden. Besser scheint sich dagegen die letztere zum Sprengen von Felsen zu eignen und ihre Anwendung ist daher nur eine beschränkte, als Sprengmittel und zur Darstellung des Collodiums. — Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle ist nach den neuesten Untersuchungen $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21} + NO^5$. Sie ist hiernach als eine Verbindung von Nitrocellulose mit Salpetersäure zu betrachten. — Leitet man nach *Bechamp* in die zähe Auflösung von 2 Theilen Schiessbaumwolle in 80 Theilen Aether und 30 Theilen 86 procentigem Alkohol Ammoniakgas, so entsteht eine dünnflüssige Flüssigkeit; und leitet man zu dieser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 20° ein gelbes, schwächer verpuffendes, geruch- und geschmackloses, beim Reiben elektrisch werdendes, in Alkohol nicht, in Wasser etwas lösliches Pulver $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21} + HO$ darstellt. Wird dasselbe auf 100° erwärmt, so entweicht 1 Aeq. Wasser und es bleibt die reine Nitrocellulose $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21}$ zurück. — Analog mit der Schiessbaumwolle ist wahrscheinlich auch das sogenannte elektrische Papier.

Cellulose mit Kali: Schmilzt man 1 Theil Cellulose in der Rothglühhitze mit 5 Theilen Kalihydrat zusammen, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und es bildet sich ohne Schwärzung der Masse oxalsaures Kali. — Lässt man die wässerigen Alka-

lien andauernd auf die Cellulose einwirken, so verändert sie sich nur in so weit, dass sie durch Jod blau gefärbt wird, aber selbst bei Anwendung so concentrirter Kalilösung, dass sich Wasserstoff entwickelt, tritt nur diese Veränderung ein, nicht aber die Bildung humusartiger Substanzen.

Cellulose mit Chlor, Brom und Jod: Chlor, Brom und Jod zersetzen die Cellulose vollständig, indem sie derselben Wasserstoff entziehen.

Wird Cellulose in eine heisse Chlorzinklösung eingetaucht, so schwillt sie erst auf, verwandelt sich dann, indem sie sich vollständig auflöst, in eine durch Jod intensiv blau werdende Substanz, hierauf in Zucker und endlich in Producte, die nicht weiter untersucht worden sind.

Verbindungen: Die Cellulose kann keine oder nur wenige Verbindungen bilden. Mit Schwefelsäure soll sie sich zu der Lignin oder Holzschwefelsäure vereinigen können, welche aber nicht genau untersucht ist. — Die Cellulose zeichnet sich namentlich dadurch aus, dass sie verschiedene Stoffe, besonders Metalloxyde und einige Farbstoffe aus ihren Lösungen auf ihre Oberfläche niederschlagen kann und sich hierbei mit diesen Stoffen nicht chemisch verbindet, aber doch sehr innig imprägnirt. Auf diesem Verhalten beruht das Färben und Beitzen der aus Pflanzenfaser bestehenden Gewebe (siehe S. 307).

Anhang zur Cellulose:

In naher Beziehung zur Cellulose steht jedenfalls die sogenannte

Korksubstanz.

Die Korksubstanz ist besonders von *Mitscherlich* untersucht worden. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen die äusserste Zellschicht des Stammes. Bei den Kartoffeln bildet sie mehrere Zellschichten, welche sich von den darunter liegenden stärkemehlhaltigen Zellen durch Bau und chemisches Verhalten unterscheiden, bei gekochten Kartoffeln leicht abgetrennt werden können und besonders dadurch ausgezeichnet sind, dass sie das Wasser sehr schwer durchlassen. Dieser Korkschicht verdanken wir es daher, dass wir Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche so lange aufbewahren können. Es gelang *Mitscherlich* nicht, die Korksubstanz chemisch rein darzustellen, daher ihre Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte; nur so viel ist sicher, dass die Korksubstanz von der Cellulose verschieden ist, was aus ih-

dargestellte leicht und vollständig in Aether, oder in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether zu einer durchsichtigen, gallertartigen, dicklichen Flüssigkeit auf, welche, wenn sie auf verschiedene Flächen z. B. auf die Haut gegossen wird, rasch eintrocknet und auf dieser einen glänzenden, wasserdichten, luftbeständigen, durch Reiben stark elektrisch werdenden, leicht entzündlichen und rasch ohne Rückstand abbrennenden Rückstand hinterlässt. Diese Lösung der Schiessbaumwolle in Aether hat unter dem Namen **Collodium** oder **Collodion** eine ausgedehnte Anwendung, besonders in der Chirurgie erlangt. Ein ausgezeichnetes Collodium erhält man, wenn man die nach der Methode von *Mann* dargestellte, noch etwas feuchte Schiessbaumwolle mit einem Gemenge von 7—8 Theilen gewöhnlichem wasserhaltigem Aether und 1 Theil absolutem Alkohol übergiesst, wobei sogleich die Lösung erfolgt. — Auch in Kalilauge ist die Schiessbaumwolle vollständig auflöslich, doch wird sie hierbei zersetzt. — Die Schiessbaumwolle ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie beim plötzlichen Erhitzen auf 60° bis 100° oder durch einen heftigen Hammerschlag explodirt und ohne Rückstand unter Bildung vou Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydgas und Wasser lebhaft abbrennt; doch scheint sie bei mehrjährigem Aufbewahren einen Theil ihrer explosiven Kraft einzubüssen. Bei sehr allmäligem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe langsam und brennt dann erst in einer Temperatur von 200 bis 230° ab. Man hat die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel für das Schiesspulver vorgeschlagen, doch haben die vielfach hierüber angestellten Versuche wenigstens bis jetzt die erwarteten Resultate nicht erreicht und das Schiesspulver kann wenigstens zum Gebrauche für die Feuergewehre nicht mit Vortheil durch die Schiessbaumwolle ersetzt werden. Besser scheint sich dagegen die letztere zum Sprengen von Felsen zu eignen und ihre Anwendung ist daher nur eine beschränkte, als Sprengmittel und zur Darstellung des Collodiums. — Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle ist nach den neuesten Untersuchungen $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21} + NO^5$. Sie ist hiernach als eine Verbindung von Nitrocellulose mit Salpetersäure zu betrachten. — Leitet man nach *Bechamp* in die zähe Auflösung von 2 Theilen Schiessbaumwolle in 80 Theilen Aether und 30 Theilen 86 procentigem Alkohol Ammoniakgas, so entsteht eine dünnflüssige Flüssigkeit; und leitet man zu dieser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 20° ein gelbes, schwächer verpuffendes, geruch- und geschmackloses, beim Reiben elektrisch werdendes, in Alkohol nicht, in Wasser etwas lösliches Pulver $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21} + HO$ darstellt. Wird dasselbe auf 100° erwärmt, so entweicht 1 Aeq. Wasser und es bleibt die reine Nitrocellulose $= C^{24}H^{17}(NO^4)^4O^{21}$ zurück. — Analog mit der Schiessbaumwolle ist wahrscheinlich auch das sogenannte elektrische Papier.

Cellulose mit Kali: Schmilzt man 1 Theil Cellulose in der Rothglühhitze mit 5 Theilen Kalihydrat zusammen, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und es bildet sich ohne Schwärzung der Masse oxalsaures Kali. — Lässt man die wässerigen Alka-

lien andauernd auf die Cellulose einwirken, so verändert sie sich nur in so weit, dass sie durch Jod blau gefärbt wird, aber selbst bei Anwendung so concentrirter Kalilösung, dass sich Wasserstoff entwickelt, tritt nur diese Veränderung ein, nicht aber die Bildung humusartiger Substanzen.

Cellulose mit Chlor, Brom und Jod: Chlor, Brom und Jod zersetzen die Cellulose vollständig, indem sie derselben Wasserstoff entziehen.

Wird Cellulose in eine heisse Chlorzinklösung eingetaucht, so schwillt sie erst auf, verwandelt sich dann, indem sie sich vollständig auflöst, in eine durch Jod intensiv blau werdende Substanz, hierauf in Zucker und endlich in Producte, die nicht weiter untersucht worden sind.

Verbindungen: Die Cellulose kann keine oder nur wenige Verbindungen bilden. Mit Schwefelsäure soll sie sich zu der Lignin oder Holzschwefelsäure vereinigen können, welche aber nicht genau untersucht ist. — Die Cellulose zeichnet sich namentlich dadurch aus, dass sie verschiedene Stoffe, besonders Metalloxyde und einige Farbstoffe aus ihren Lösungen auf ihre Oberfläche niederschlagen kann und sich hierbei mit diesen Stoffen nicht chemisch verbindet, aber doch sehr innig imprägnirt. Auf diesem Verhalten beruht das Färben und Beitzen der aus Pflanzenfaser bestehenden Gewebe (siehe S. 307).

Anhang zur Cellulose:

In naher Beziehung zur Cellulose steht jedenfalls die sogenannte

Korksubstanz.

Die Korksubstanz ist besonders von *Mitscherlich* untersucht worden. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen die äusserste Zellschicht des Stammes. Bei den Kartoffeln bildet sie mehrere Zellschichten, welche sich von den darunter liegenden stärkemehlhaltigen Zellen durch Bau und chemisches Verhalten unterscheiden, bei gekochten Kartoffeln leicht abgetrennt werden können und besonders dadurch ausgezeichnet sind, dass sie das Wasser sehr schwer durchlassen. Dieser Korkschicht verdanken wir es daher, dass wir Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche so lange aufbewahren können. Es gelang *Mitscherlich* nicht, die Korksubstanz chemisch rein darzustellen, daher ihre Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte; nur so viel ist sicher, dass die Korksubstanz von der Cellulose verschieden ist, was aus ih-

rem Verhalten zu den Säuren hervorgeht. Die Korksubstanz wird nämlich von concentrirter Schwefelsäure nur langsam verändert. Von Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird sie noch unter 100° rasch oxydirt und es bilden sich Säuren, deren letzte Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind.

2. Stärke, Amylum = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Stärke oder das gewöhnliche Stärkemehl, auch Amidon, Fécule, Satzmehl genannt, ist gleich der Cellulose einer der verbreitetesten und allgemeinsten Bestandtheile der Pflanzen. Sie findet sich in diesen stets organisirt (in der Sassaparill-Wurzel soll sie in einem aufgequollenen nicht organisirten Zustande vorkommen), doch betheiligt sie sich nicht wie die Cellulose an der Bildung der Form der Pflanzentheile, sondern sie findet sich nur im Inhalte der Zellen in kleinen Körnern abgelagert, welche durch eine eigenthümliche Organisation ausgezeichnet sind. Die Stärkekörner der verschiedenen Pflanzen unterscheiden sich sowohl in der Form als in der Grösse, indem sie theils kugelförmig, theils mehr oval oder eiförmig, theils grösser (von $^1/_{60}$ Linie im Durchmesser), wie bei den Kartoffeln, theils sehr klein (bis $^1/_{600}$ Linie Durchmesser), wie bei der Hirse und den Samen von *Chenopodium Quinosa* erscheinen. Sämmtliche Stärkekörner bestehen aus einer ziemlichen Zahl von concentrisch übereinander gelagerten, chemisch gleich zusammengesetzten Schichten, von welchen die äusserste am dichtesten und festesten ist. — Die Stärke kann künstlich in einem aufgequollenen nicht organisirten Zustande gebildet werden, wenn man Cellulose kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure digerirt (siehe S. 400). Wie sich die Stärke in dem Inhalte der Pflanzenzellen ablagert, ist zur Zeit noch nicht bekannt. — Besonders häufig findet man die Stärke in den Samen der Pflanzen, besonders in den Samen des Getreides und der Gräser überhaupt, sowie in den Samen der *Leguminosen*. Die Stärke findet sich ferner in vielen Wurzeln in ausserordentlich grosser Menge abgelagert, besonders in den Kartoffeln, in den Wurzeln der verschiedenen *Manihot*-Arten (woraus das Tapioksatzmehl, Tapiocca oder Cassava gewonnen wird), in den Wurzeln der *Maranta*-Arten,

besonders der *Maranta arundinacea* (woraus das Arrow-Mehl, Arrow-root gewonnen wird) u. s. w. Auch in den Stämmen besonders der monocotyledonischen Pflanzen findet man oft reiche Stärkelager (aus den Palmenstämmen wird der Sago gewonnen). — Zur Darstellung der reinen Stärke benutzt man entweder die Kartoffeln oder das Getreidemehl. Die zerriebenen Kartoffeln werden zu diesem Behufe in einem Haarsiebe so lange mit Wasser ausgewaschen, als dasselbe noch milchig von suspendirter Stärke durchläuft. Das Getreidemehl wird in leinenen Säcken unter Wasser so lange durchgeknetet, bis alle Stärke mit dem Wasser durch die Poren des Sackes hindurchgetreten und nur noch die zähe Klebersubstanz (siehe Proteinverbindungen) in dem Sacke zurückgeblieben ist. Man erhält dann milchige Flüssigkeiten, welche man ruhig stehen lässt, wobei sich die suspendirt gewesenen Stärkekörner allmälig zu Boden setzen (Satzmehl), während das Wasser klar wird. Man sammelt, indem man das Wasser abfliessen lässt, das Satzmehl, trocknet dasselbe bei gelinder Wärme und erhält auf diese Weise das Amylum oder die Stärke.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Stärke erscheint im reinen Zustande als ein schneeweisses, geruchloses und geschmackloses, sehr zart anzufühlendes, zwischen den Zähnen knirschendes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. In kaltem Wasser lässt sie sich leicht suspendiren und bildet dann eine dünne milchige Flüssigkeit. Wird sie mit wenig siedendem Wasser übergossen, so quillt sie zu einer zähen, schleimigen, durchscheinenden Masse, dem sogenannten Kleister auf. Die microscopische Untersuchung des Kleisters zeigt, dass derselbe nicht als eine Lösung der Stärke in Wasser betrachtet werden kann. Die einzelnen Stärkekörner sind im Kleister noch deutlich zu erkennen, doch hat ihr Volumen ungefähr um das 25 bis 30fache zugenommen. Uebergiesst man die Stärke mit sehr viel siedendem Wasser, so vertheilt sie sich darin so fein zu einer fadenziehenden Flüssigkeit, dass ein Theil derselben beim Filtriren mit dem Wasser durch die Poren des Filters hindurchgeht.

Anwendung: Die Stärke wird vielfach benutzt. Sie ist besonders mit den stickstoffhaltigen Proteinsubstanzen (im Getreidemehl mit Kleber) gemengt, eines der wichtigsten und

unentbehrlichsten Nahrungsmittel, doch würde es uns hier zu weit führen, wenn wir die hierauf bezügliche verschiedene Verwendung der stärkehaltigen Substanzen, der Kartoffeln u. s. w. aufzählen wollten. Im reinen Zustande genügt sie nicht zur Unterhaltung des Lebens. Sie wird rein zur Darstellung des Kleisters, des Stärkezuckers und Alkohols (siehe S. 388), zum Appretiren der Zeuge, als Reagens auf Jod (siehe Reactionen der Stärke im analytischen Anhange) und zu vielen anderen Zwecken benutzt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Stärke hält sich im reinen Zustande in trockener Luft unverändert, doch kann sie leicht verschiedene Zersetzungen erleiden.

Die Stärke in höherer Temperatur: Wird trockene Stärke auf 200—220° erhitzt, so geht sie vollständig in Dextrin (siehe dieses) über. Bei stärkerem Erhitzen bei Zutritt der Luft erweicht sie, schwillt auf und entwickelt viele stechend riechende, mit heller Flamme verbrennende Dämpfe. — Bei der trockenen Destillation verhält sie sich ganz wie die Cellulose (siehe S. 398). — Wird sie mit Aetzkalk gemengt und trocken destillirt, so erhält man als Destillat Aceton (siehe S. 156) und sogenanntes Metaceton (S. 175), welches wahrscheinlich wie die Flüssigkeit, die sich bei der Destillation des Rohrzuckers mit Aetzkalk bildet (siehe S. 384), kein wirkliches Metaceton, sondern ein Gemenge verschiedener anderer Producte ist. — Erwärmt man den Stärkekleister, oder lässt man denselben einige Zeit stehen, so erleidet er interessante Umwandlungen. Bei 150° wird der Stärkekleister vollkommen dünnflüssig und nach dem Erkalten setzen sich runde, in heissem Wasser vollständig lösliche, durch Jod blau werdende Körner, **Amidulin, Amidin** = $C^{12}H^{10}O^{10}$ ab. Das Amidulin wird nach *Schulze* auch erhalten, wenn man eine Mischung von Stärke mit Wasser und Schwefelsäure nur so lange kocht, bis sich die Stärke aufgelöst hat. Dann wird die Flüssigkeit sogleich mit Kreide gesättigt, filtrirt und hingestellt, wo sich nach einiger Zeit das Amidulin in Flocken ausscheidet. — Wird der Stärkekleister auf 160—180° erhitzt, so geht er vollkommen erst in Dextrin (siehe dieses) und später in Stärkezucker (siehe S. 388) über.

Die Stärke mit Fermenten: Behandelt man die Stärke mit Malz oder reiner Diastase (siehe Alkoholbereituug), so geht sie schon bei sehr niedrigen Temperaturen, am schnellsten aber bei 60—70° in Dextrin (siehe dieses) und in Stärkezucker (siehe S. 388) über. — Die Stärke wird ferner durch in Zersetzung begriffene Proteinsubstanzen, faulen Käse, Kleber u. s. w. in die Milchsäure (S. 133) und in die Buttersäuregährung (S. 177) übergeführt. Hierauf beruht die Bildung des Sauerkrautes, das Sauerwerden des Kleisters und das Verderben der aus Getreidemehl (Stärke mit Kleber) zubereiteten Speisen. — Zuweilen bilden sich in verdorbenen Mehlspeisen ausserordentlich kleine ($^1/_{3000}$ bis $^1/_{8000}$ Linie im Durchmesser), aus runden Kügelchen bestehende, blutroth gefärbte Infusorien, die Speisen erscheinen dann mit blutrothen

Flecken bedeckt. Man hat diese Erscheinung, die bei abergläubischen Leuten grossen Schrecken verursacht, Blutwunder, *prodigium farinae* genannt. Das dieselbe bedingende Infusorium ist (nach *Ehrenberg*) *Monas prodigiosa*.

Die Stärke mit Säuren: Aehnlich wie die Diastase wirken auch die verdünnten Säuren, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, überhaupt die meisten organischen Säuren auf die Stärke ein. Sie führen dieselbe besonders in der Siedhitze rasch in Dextrin und in Stärkezucker über. Erhitzt man die Stärke mit Branntwein und verdünnter Schwefelsäure, so destillirt Ameisensäure (siehe S. 156). Beim Kochen der Stärke mit mässig concentrirter Salpetersäure wird sie in Zuckersäure (siehe S. 358) und in Oxalsäure verwandelt. Rauchende Salpetersäure giebt mit der Stärke das eigenthümliche Xyloidin (siehe S. 400). — Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt die Stärke in eine leicht explodirende, der Schiessbaumwolle analoge Substanz, in die **Nitrostärke.** — Concentrirte Schwefelsäure wirkt besonders in der Wärme zerstörend auf die Stärke, schwärzt dieselbe und bildet verschiedene Humuskörper.

Wird die Stärke mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so bildet sich oxalsaures Kali. — Beim Kochen der Stärke mit concentrirter Kalilauge entsteht eine braune Flüssigkeit. — In der Kälte bildet die Stärke mit concentrirter Kalilauge eine durchsichtige, gallertartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Verdünnte Alkalien wirken nicht oder nur langsam zersetzend auf die Stärke ein.

Setzt man zu dünnem Stärkekleister erst etwas Kali und nachher schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein blauer Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert und als eine Verbindung von Stärke mit Kupferoxyd betrachtet werden kann.

Stärke mit Chlor, Brom und Jod: Chlorgas zersetzt die Stärke vollständig, doch sind die Producte, die sich hierbei bilden, noch nicht genau bekannt. — Mit Brom giebt die Stärke eine gelbe oder gelbbraune Masse, die sogenannte **Bromstärke,** aus welcher jedoch das Brom beim Trocknen wieder entweicht. — Mit Jod bildet die Stärke die sogenannte **Jodstärke,** welche durch ihre intensive Farbe (im dichten Zustande dunkel blauschwarz, im vertheilteren Zustande intensiv und schön blau, im höchst vertheilten Zustande rosenroth oder schwach violett) ausgezeichnet ist. Diese Substanz bildet sich stets, wenn man freies Jod mit Stärke oder besonders mit Stärkekleister in Berührung bringt und man kann hierdurch leicht die Stärke durch Jod (siehe im analytischen Anhange) und umgekehrt das Jod durch die Stärke (s. „Führer in die unorganische Chemie" S. 536) entdecken. — Bis jetzt ist es noch nicht entschieden, worauf dieses Vermögen der Stärke beruht, mit Jod eine solche Masse zu bilden. Nach den einen Chemikern ist es blos eine grosse Adhäsion, vermöge welcher sich beide Körper anziehen und an ihrer Oberfläche festhalten. Andere Chemiker dagegen halten die Jodstärke für eine wirkliche chemische Verbindung. Dieselbe ist im trockenen Zustande gummiartig, leicht zerreiblich, schwarzblau und glänzend. In reinem Wasser löst sie sich mit blauer Farbe auf, wird aber aus dieser Lösung durch Säuren, Salze und

Alkohol vollständig gefällt. Erhitzt man die wässerige Lösung bis zum Sieden, so verschwindet die Färbung, tritt aber in der Kälte wieder ein. Kocht man jedoch die Jodstärke lange Zeit mit Wasser, so wird sie dadurch vollständig zersetzt. — Uebergiesst man die Jodstärke mit Alkohol, so wird sie zersetzt, indem der Alkohol das Jod auflöst, die Stärke zurücklässt; ein Beweis, dass die Jodstärke kaum eine chemische Verbindung sein kann. — Reducirende Körper, besonders Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entfärben die Jodstärke augenblicklich. Auch das Licht entfärbt dieselbe. Chlor zerstört sie vollständig.

Verbindungen: Die Stärke ist ganz indifferent, dennoch scheint sie mit starken Basen und einigen Salzen Verbindungen bilden zu können. Vermischt man z. B. dünnen Stärkekleister mit Barytwasser oder Kalkwasser, so entstehen zähe Niederschläge von Stärke-Baryt und Stärke-Kalk. Auch mit Bleioxyd bildet die Stärke eine Verbindung. — Mit Boraxlösung giebt Stärkekleister eine gallertartige Masse.

Anhang zur Stärke:

Mit der Stärke in nahem Zusammenhang, vielleicht identisch mit derselben sind folgende Körper:

1. *Amyloïd.*

Nach *Schleiden* sollen die Zellenwände von *Schotia latifolia*, *Hymnaea Courbaril*, *Alucunna uren* u. s. w. aus dem sogenannten Amyloïd, einer zwischen der Cellulose und der Stärke stehenden, mit kochendem Wasser einen Kleister bildenden, durch Jod blau werdenden Substanz bestehen. Es wäre hiernach das Amyloïd eine Stärke, welche sich an der Bildung von Pflanzenformen betheiligt hat.

2. *Lichenin, Moosstärke* = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

In den verschiedenen Flechten, besonders in *Cetraria islandica*, findet sich eine eigenthümliche, der Stärke verwandte Substanz, welche auch Flechtenstärke genannt wird. Diese wird aus dem isländischen Moose gewonnen durch Ausziehen desselben mit einer verdünnten kalten Lösung von kohlensaurem Kali und mit kaltem Wasser, wodurch die bitter schmeckende Substanz entfernt wird. Der Rückstand wird nun mit der neunfachen Gewichtsmenge Wasser ausgekocht, wodurch die Moosstärke aufgelöst wird; die Lösung wird siedend heiss colirt und in die Kälte gestellt, wobei sie zu einer Gallerte erstarrt, welche man bei niedriger Temperatur trocknet. Die reine Moosstärke ist braun

gefärbt, sehr spröde, durchscheinend, geschmacklos, von schwachem Geruch, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether ganz löslich. In siedendem Wasser löst sie sich vollständig auf, bildet aber beim Erkalten eine Gelatine, welche jedoch nicht wie der Kleister klebt. Wird sie lange mit Wasser gekocht, so verliert sie indess die Fähigkeit, beim Erkalten der Lösung sich als Gelatine auszuscheiden. — Die Agentien wirken auf die Moosstärke gleich ein, wie auf die reine Stärke, nur bringt Jod keine blaue, sondern eine gelbliche Färbung mit der Moosstärke hervor. — Die Moosstärke scheint ein Mittelglied zwischen Stärke und sogenanntem Pflanzenschleim (siehe diesen) zu sein.

3. *Paramylon, Thierstärke* = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Das Paramylon wurde von *Gottlieb* in der Infusorien-Art *Euglena viridis* entdeckt und findet sich in dieser in bedeutender Menge in kleinen Körnchen. Zu seiner Darstellung werden die grünen Infusorien zuerst durch Schlämmen von den erdigen Theilen befreit, dann mit einer Mischung von Alkohol und Aether, dann mit reinem Aether und nachher mit siedendem 80procentigem Alkohol ausgezogen, wodurch sie sich violett färben, während ihr grüner Farbstoff, eine braune stickstoffhaltige Substanz und die bedeutende Menge des in ihnen enthaltenen Fettes ausgezogen worden sind. — Diese violett gewordenen Infusorien werden nun mit einer siedenden Mischung von Alkohol und Salzsäure behandelt, wodurch sie gelblich gefärbt werden, während zugleich ihre Membran platzt und der körnige Inhalt austritt. Die Masse wird hierauf in Wasser suspendirt und mehrmals durch ein stärkmehlfreies Baumwollengewebe geseiht. Auf dem Gewebe bleiben die Membranen und aus der durchgelaufenen Flüssigkeit setzt sich das Paramylon in blendend weissen Körnern ab. Zur Reinigung werden sie nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällt, die ausgeschiedene, durchscheinende, gelatinös aufgequollene Masse gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. — Die unveränderten Körner des Paramylons sind kleiner, sonst ähnlich wie die Weizenstärkekörner. Das durch Salzsäure aus der Kalilösung gefällte Paramylon erscheint in gummiähnlichen, schwach gelblich gefärbten Stückchen, die in Wasser, ohne eine Gallerte zu bilden, aufquellen. Es ist

in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und in Ammoniak unauflöslich, in Kali löst es sich aber auf. Wird es auf 200° erhitzt, so wird es, ohne zu schmelzen, bräunlich und verwandelt sich in einen gummiartigen, geschmacklosen, in Wasser löslichen Körper. — Durch Kochen mit überschüssiger rauchender Salzsäure wird es in gährungsfähigen Zucker verwandelt. — Durch Salpetersäure wird es besonders zu Oxalsäure oxydirt.

3. Inulin, Dahlin = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Das Inulin, welches je nach seinem Vorkommen auch die Namen *Helenin, Datiscin, Synantherin, Alantin* u. s. w. erhalten hat, ist gleich der Stärke ein allgemeiner Bestandtheil des Pflanzenreiches. Es findet sich besonders in den Wurzeln vieler Pflanzen, so in der knolligen Wurzel der Dahlien oder sogenannten Georginen, in der Wurzel von *Inula Helenium* (der Alantwurzel), in der Cichorienwurzel, überhaupt in den Wurzeln der meisten Syngenesisten. Auch in einer neuen Sorte von Manna ist es aufgefunden worden. Zu seiner Darstellung werden die Wurzeln, am besten die Dahlien- oder Alantwurzeln, erst mit kaltem Wasser ausgezogen und dann mit siedendem Wasser ausgekocht. Die erhaltene Lösung wird siedend heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt, wobei sich das reine Inulin ausscheidet.

Das Inulin ist ein feines, sehr zartes, blendend weisses, geruch- und geschmackloses, an den Zähnen klebendes, das polarisirte Licht nach links ablenkendes Pulver, welches besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass es sich leicht in kaltem Wasser, ohne sich aufzulösen, zu einer milchigen Flüssigkeit vertheilt. In siedendem Wasser löst es sich dagegen zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auf, aus welcher es beim Erkalten sich jedoch wieder vollständig ausscheidet.

Das Inulin lässt sich sehr leicht in unkrystallisirbaren Zucker überführen, schon wenn man es mehrmals mit kochendem Wasser behandelt und besonders, wenn man es mit verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt, wobei es sich rasch auflöst und vollständig in Zucker umwandelt. Durch Hefe wird es ebenfalls in Zucker übergeführt und dann erleidet der gebildete Zucker eine alkoholische Gährung. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es, verliert etwas Wasser und verwandelt sich in eine grauweisse, schuppige, schwach süsslich schmeckende, gummiartige, in Wasser leicht lös-

liche Substanz. Bei der trockenen Destillation verhält es sich wie die Cellulose. — Durch Salpetersäure wird es zu Zuckersäure und Oxalsäure oxydirt. Wird es mit den Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, mit Gold-, Silber-, Kupfer- oder Bleioxydsalzen gekocht, so wirkt es reducirend ein. Durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Inulin in eine explodirbare Substanz verwandelt. Beim Kochen des Inulins mit Alkalien bildet sich erst Zucker und dann verschiedene Humuskörper. Durch Jod wird das Inulin nur vorübergehend gelb oder braun gefärbt.

Das Inulin scheint mit stärkeren Basen Verbindungen bilden zu können.

4. Dextrin, Stärkegummi = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Das Dextrin, auch zuweilen Leiocome oder Gommeline genannt, ist einer der häufigsten und wichtigsten Pflanzenbestandtheile. Es findet sich stets im aufgelösten Zustande in dem flüssigen Zelleninhalte, fehlt wohl keiner einzigen Pflanze oder Pflanzenzelle und hat eine hohe physiologische Bedeutung, da es wahrscheinlich die primäre Substanz ist, durch deren weitere Umwandlung in dem Innern der Zelle der Zucker, die Stärkekörner und die Cellulose entstehen. Das Dextrin kann auch künstlich besonders leicht aus der Stärke (siehe S. 406) sowie auch aus der Cellulose (siehe S. 400) gebildet werden. Zu seiner Darstellung benutzt man hauptsächlich die Stärke, indem man diese entweder unter beständigem Umrühren auf 150° einige Zeit erhitzt, wobei sie allmälig vollständig in Dextrin übergeht, oder indem man 100 Theile derselben mit 200 Theilen Wasser und 4 bis 5 Theilen Schwefelsäure so lange auf 80—90° erwärmt, bis sich die Stärke zu einer dünnen Flüssigkeit aufgelöst hat. Aus dieser wird nun zuerst die Schwefelsäure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt oder Kreide ausgefällt, und nach der Filtration wird die Lösung entweder concentrirt und aus derselben dann das Dextrin durch Alkohol gefällt, oder sie wird sogleich so weit eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt. — Zur vollständigen Reinigung von etwa beigemengtem Stärkezucker wird sie noch einige Male in wenig Wasser aufgelöst und dann wieder durch Zusatz von starkem Alkohol gefällt.

Das reine Dextrin ist farblos, unkrystallinisch, durchscheinend, gummiartig. In Wasser ist es in jedem Verhält-

nisse zu einer schleimigen, geruch- und geschmacklosen Flüssigkeit auflöslich. Auch in sehr verdünntem Alkohol ist es nicht ganz, in absolutem Alkohol dagegen ganz unauflöslich. — Das Dextrin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es von allen bis jetzt bekannten Körpern den polarisirten Lichtstrahl am stärksten nach rechts ablenkt. — Das Dextrin wird in der Technik häufig angewandt; es wird daher im Grossen dargestellt und kömmt dann gewöhnlich als Syrup oder in der unveränderten Form der Stärke, doch dann gelb gefärbt, oder in kleinen durchsichtigen Stückchen in den Handel. Es dient besonders als Haftmittel in der Zeugdruckerei, ausserdem ist es ein Hauptbestandtheil der verschiedenen Biere.

Das Dextrin besitzt wie das Inulin die Eigenschaft, sehr leicht schon bei längerem Kochen seiner Lösung, als auch bei der Einwirkung der Diastase oder verdünnter Säuren in Zucker und zwar in Stärkezucker überzugehen. Es verändert sich daher besonders in seiner Lösung ausserordentlich leicht. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Producte wie die Cellulose. — Mit concentrirter Salpetersäure geht es in Zuckersäure und in Oxalsäure über. — Versetzt man die Lösung des Dextrins mit etwas Kali und dann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht eine schön blau gefärbte Flüssigkeit, welche selbst bei langem Stehen in der Kälte klar bleibt; beim Erhitzen auf 85° jedoch einen rothgelben Niederschlag von Kupferoxydul erzeugt. — Durch Jod wird das Dextrin nicht gefärbt.

Mit den starken Basen kann das Dextrin vereinigt werden.

5. Gummi, Arabin = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Gummi findet sich im Pflanzenreiche sehr häufig und in vielen Pflanzen in so grosser Menge, dass es entweder freiwillig oder doch nach gemachten Einschnitten aus dem Stamme derselben ausschwitzt oder ausfliesst. Besonders ausgezeichnet durch ihren Gummigehalt sind mehrere ächte *Acacien*- und die verschiedenen *Prunus*-Arten.

Von *Acacia Verek*, *Acacia vera*, *Acacia Senegal*, *Acacia gummifera* u. a. m. stammt besonders das im Handel vorkommende sogenannte arabische oder Senegal-Gummi, *Gummi arabicum*. — Von *Prunus* oder *Cerasus avus* gewinnt man hauptsächlich das dem arabischen Gummi sehr

ähnliche sogenannte Kirschgummi, *Gummi Cerasorum*. Zur Darstellung des chemisch reinen Gummis oder Arabins löst man arabisches Gummi in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit Alkohol, wodurch das reine Gummi gefällt wird. Oder man digerirt Pflanzenschleim (siehe Anhang zum Gummi) so lange mit verdünnter Salzsäure, bis eine vollständige Auflösung erfolgt ist und dann fällt man aus dieser das reine Gummi durch Alkohol.

Das reine Gummi erscheint in unregelmässigen, amorphen, vollkommen farblosen und durchsichtigen Stückchen von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. Es ist geruchlos und geschmacklos, leicht pulverisirbar und im Wasser langsam, aber in jedem Verhältnisse zu einer den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkenden, durchsichtigen, zähen, stark klebenden Flüssigkeit, dem sogenannten Gummischleim oder Gummiwasser löslich. In Alkohol und Aether ist es ganz unauflöslich. — Das aufgelöste Gummi besitzt die Eigenschaft, beim Schütteln mit Oelen oder Fetten dieselben in feine Vertheilung zu bringen, mit denselben die sogenannten Emulsionen zu bilden und es wird in dieser Beziehung häufig angewandt. Auch dient es in der Kattundruckerei als Klebmittel, ferner als Zusatz zur Tinte u. s. w.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Gummi verändert sich an der Luft und in seiner wässerigen Auflösung für sich wenig. Wird es aber mit verdünnten Säuren erwärmt, so geht es gleich dem Dextrin ausserordentlich leicht in gährungsfähigen Zucker über. Auch Diastase bewirkt diese Umwandlung. Bei der trockenen Destillation verhält sich das Gummi wie die Cellulose. — Mit Salpetersäure gekocht verhält sich das Gummi wie der Milchzucker und liefert Schleimsäure (siehe S. 381). — Versetzt man eine Auflösung von Gummi erst mit Kali und dann mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein blauer, in ganz reinem Wasser löslicher Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert und eine beständige Verbindung von Kupferoxyd mit Gummi ist. — Durch Jod wird das Gummi nicht verändert; dagegen wird es durch die Einwirkung des Chlors zerstört.

Verbindungen: Das Gummi lässt sich leicht mit den verschiedenen Basen verbinden. Es bildet mit den Alkalien und Erden in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche farblose Verbindungen. Mit Bleioxyd giebt es eine in Wasser unlösliche Verbindung. — Die Gummilösung giebt auch mit den Lösungen des kieselsauren Kalis, schwefelsauren Eisenoxydes, salpetersauren Quecksilberoxyduls, Boraxes u. s. w. gallertartige Niederschläge.

Anhang zum Gummi:

Hier haben wir zu erwähnen:

Pflanzenschleim, Cerasin, Bassorin, Tragantin, Gummischleim.

Neben dem Gummi finden sich im Pflanzenreiche auch die sogenannten Gummischleime allgemein verbreitet. So z. B. das Cerasin neben Arabin im Kirschgummi, das Bassorin im Tragantgummi (von *Astragalus verus* und *Astragalus gummifer*), der Pflanzenschleim in dem Salep (den Wurzelknollen mehrerer *Orchis*-Arten, besonders *Orchis mascula* und *Orchis militaris*), in den Malven- und Eibischwurzeln, in dem *Lichen Carragheen (Sphärococcus crispus)*, in den Quittenkernen *(Pyrus Cydonia)*, dem Flohsamen *(Plantago Psyllium)*, dem Leinsamen *(Linum usitatissimum)* u. s. w. — Diese verschieden benannten und von verschiedenen Pflanzen abstammenden Gummischleime sind nicht nur unter sich, sondern höchst wahrscheinlich auch mit dem reinen Gummi vollkommen identisch.

Der Gummischleim ist im Wasser nicht auflöslich, sondern quillt, mit Wasser übergossen, nur zu einer durchsichtigen, zarten, farblosen, geruch- und geschmacklosen Gallerte auf. Diese verwandelt sich beim Eintrocknen in eine durchscheinende spröde Masse $= C^{12}H^{10}O^{10} + aq.$, welche beim Uebergiessen mit Wasser wieder von Neuem aufquillt und beim Erhitzen auf 130° ein Aequivalent Wasser abgiebt, daher $= C^{12}H^{10}O^{10}$ wird. Somit beruht der Unterschied zwischen Gummi und Pflanzenschleim hauptsächlich nur auf dem verschiedenen Verhalten beider Körper zu Wasser, indem das wirkliche Gummi leicht und vollständig in Wasser löslich ist, während sich der Pflanzenschleim nur scheinbar im Wasser löst, mit dem Wasser nur eine gequollene Masse bildet. Kocht man jedoch den Pflanzenschleim einige Zeit mit Wasser oder, was noch besser ist, digerirt man ihn nur kurze Zeit mit sehr verdünnter Salzsäure, so geht er in ächtes Gummi über und in der Salzsäure findet man geringe Mengen von Kalksalzen gelöst. Nach den Untersuchungen von *Braconnot* und *Schmidt* ist daher der Pflanzenschleim keine besondere Substanz, sondern ein Gummi, welches mit mehr oder weniger grossen Quantitäten von Kalkerdesalzen, besonders phosphorsaurer Kalkerde

vereinigt ist und dadurch in diesen unlöslichen Zustand versetzt wird. Bringt man reines Gummi mit Kalkwasser oder einem Kalkerdesalze in Berührung, so kann es daher sogleich in Pflanzenschleim übergeführt werden. Die Verschiedenheit der Gummischleime ist durch die verschiedene Quantität des Kalkerdesalzes bedingt, welches in dem Gummischleime mit dem Gummi verbunden ist. — Es ist hiernach leicht begreiflich, warum sich die Gummischleime sonst in jeder Beziehung wie das reine Gummi verhalten.

b) *Pektinsubstanzen.*

Allen sogenannten Pektinsubstanzen liegt eine einzige, dem Pflanzenreiche ganz allgemein angehörende Substanz zu Grunde, die

Pektose = ?

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Pektose ist eine fast beständige Begleiterin der Cellulose, doch ist sie nicht, wie einige Chemiker annahmen, identisch mit der letztern, sondern nach den ausgezeichneten Untersuchungen von *Fremy* sind beide Substanzen auf das Bestimmteste von einander unterschieden. Die Pektose ist gleich der Cellulose ein Bestandtheil des Pflanzengewebes; sie findet sich vorzugsweise in dem Marke oder sogenannten Fleische der unreifen Früchte und in mehreren Wurzeln, besonders in den Möhren und Rüben. Die Pektose ist gleich der Cellulose in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich, daher war es nicht möglich, sie von der letzteren im unveränderten Zustande abzuscheiden und zu analysiren. Selbst die microscopische Untersuchung führte hierbei zu keinem Resultate. — Der Pektose verdanken die unreifen Früchte und Wurzeln ihre Härte. Dass die Früchte beim Reifen weich werden, beruht auf einer Umwandlung der in denselben enthaltenen Pektose, welche sich dadurch auf das Entscheidenste von der Cellulose unterscheidet, dass sie unter verschiedenen Einflüssen, theils gewisser Fermente, theils verdünnter Säuren oder Alkalien, eine ganze Reihe von

Umsetzungen und Zersetzungen durchläuft, wobei sich die sogenannten Pektinsubstanzen als secundäre Producte bilden. Eine gleiche Reihe von Umwandlungen durchläuft nun die Pektose

auch in der Natur, während dem Reifen der Früchte und Wurzeln. Die aus der Pektose durch Umwandlung entstehenden Pektinkörper besitzen meistentheils mehr oder weniger saure Eigenschaften, die in dem Maasse bedeutender hervortreten, als das Atomgewicht eines Pektinkörpers geringer ist. Die Pektinkörper sind unter einander isomer, oder unterscheiden sich nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt der Elemente des Wassers von einander. Sie gehen in dieser Beziehung parallel mit der Stärke und der Holzfaser, die ebenfalls bei ihrer, besonders durch Fermente hervorgerufenen Umwandlung eine Reihe isomerer Zustände durchlaufen, bis sie endlich die mit der Stärke ebenfalls isomere Milchsäure erzeugen. — Als das die Umwandlung der Stärke und Holzfaser bedingende Ferment haben wir die Diastase kennen gelernt. Das die Umwandlung der Pektose bedingende Ferment wurde von *Fremy* **Pektase** genannt. Die Pektase übt eine specielle Wirkung auf die Pektose aus; sie findet sich in allen pektosehaltigen Pflanzengeweben und ist in jeder Beziehung mit der Diastase vergleichbar. Die Pektase ist also das Ferment der Pektinkörper oder Gallertsubstanzen (die Pektinkörper werden zuweilen auch Gallertsubstanzen genannt, weil viele von ihnen die Fähigkeit besitzen, mit Wasser sogenannte Gallerten oder Gelées zu bilden); sie bedingt die sogenannte Pektingährung, wobei die Pektose zunächst in zwei, in kaltem Wasser unauflösliche gallertartige Säuren übergeht, in die Pektosinsäure und in die Pektinsäure. Die Pektingährung beginnt wie die Milchsäuregährung am besten bei 30° und verläuft bei Luftabschluss ebenfalls ohne Gasentwicklung.

Die Pektase ist jedenfalls eine stickstoffhaltige Substanz. Sie findet sich in den Pflanzen theils in einem in Wasser auflöslichen, theils in einem unlöslichen Zustande. In den Möhren und Runkelrüben ist sie in der löslichen Form vorhanden, daher kann der frische Saft dieser Wurzeln die Pektingährung hervorrufen. In den Aepfeln und in den meisten andern säuerlichen Früchten ist sie dagegen in der unlöslichen Form enthalten. Der Saft dieser Früchte ist daher unwirksam, doch kann das Mark derselben, welches die unlösliche Pektase enthält, leicht die Gährung bedingen. — Die Pektase lässt sich durch Fällen von frischem Möhrensafte mit Alkohol darstellen. Sie wird durch den Alkohol nämlich in den unlöslichen Zustand versetzt, ohne ihre Wirksamkeit hierbei einzubüssen. Lässt man sie einige Tage in Wasser liegen, so zersetzt sie sich unter Schimmelbildung und verliert ihre gährungserregende Kraft. Auch durch Kochen mit Wasser wird sie unwirksam, daher verändern sich gekochte Früchte selbst bei langem Aufbewahren nicht.

Durch die Umwandlung der Pektose entsteht nun nach *Fremy* folgende Reihe von Körpern:

Name	*Formel*	*Bleiverbindung*	*Bleioxyd in 100 Theilen*
1. Pektin	$= C^{64}H^{40}O^{56}, 8HO$	—	—
2. Parapektin . . .	$= C^{64}H^{40}O^{56}, 8HO$	$C^{64}H^{40}O^{56}, 7HO, PbO$	10.6
3. Metapektin . . .	$= C^{64}H^{40}O^{56}, 8HO$	$C^{64}H^{40}O^{56}, 6HO, 2PbO$	19.4

Name	Formel	Bleiverbindung	Bleioxyd in 100 Theilen
4. Pektosinsäure. .	$= C^{32}H^{20}O^{28},3HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},HO,2PbO$	33,4
5. Pektinsäure . . .	$= C^{32}H^{20}O^{28},2HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},2PbO$	33,8
6. Parapektinsäure	$= C^{24}H^{15}O^{21},2HO$	$C^{24}H^{15}O^{21},2PbO$	40,5
7. Metapektinsäure	$= C^{8}H^{5}O^{7}, 2HO$	$C^{8}H^{5}O^{7}, 2PbO$	67,2

Aus dieser Uebersicht geht also hervor, dass alle diese Pektinsubstanzen als Multipla der Metapektinsäure $= C^8H^5O^7$ nebst verschiedenen Aequivalenten von Wasser betrachtet werden können, denn:

Pektin
Parapektin . .
Metapektin . . $\Big\} = 8\,(C^8H^5O^7) + 8\,HO$

Pektosinsäure
Pektinsäure . . $\Big\} = 4\,(C^8H^5O^7)\ {+3\,HO \atop +2\,HO}$

Parapektinsäure $= 3\,(C^8H^5O^7) + 2\,HO$

Metapektinsäure $= C^8H^5O^7 + 2HO$

Alle diese Substanzen besitzen die gemeinschaftliche Eigenschaft, beim Erhitzen auf 200°, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, in eine schwarze, in Wasser unlösliche, mit den Alkalien braune, unkrystallisirbare Salze bildende Substanz, die sogenannte **Pyropektinsäure** $= C^{14}H^9O^9$ überzugehen.

Während in den unreifen Früchten hauptsächlich Pektose enthalten ist, so finden wir in den gereiften Früchten Pektin und Parapektin, in den überreifen Früchten besonders Metapektinsäure. — Kochen wir die Früchte längere Zeit, so bilden sich die bekannten Fruchtgelées, deren Bildung auf der Entstehung von Pektosinsäure und Pektinsäure beruht.

1. **Pektin** $= C^{64}H^{40}O^{56} + 8HO$. Das Pektin entsteht beim Reifen der Früchte, sowie auch bei längerem Kochen von Pektose mit Wasser. Zu seiner Darstellung presst man das Mark ganz reifer Birnen kalt aus, entfernt aus dem filtrirten Safte die Kalkerde durch Oxalsäure und die Eiweisskörper durch eine concentrirte Gerbstofflösung. Aus der so gereinigten Flüssigkeit fällt man nun das Pektin durch Alkohol; es scheidet sich hierbei in langen Fäden aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser gelöst und von Neuem mit Alkohol gefällt werden. Dieses wiederholt man 3—4 Mal, bis die Flüssigkeit frei von Zucker und Oxalsäure ist; doch vermeidet man heisses Wasser. Ist das Pektin rein, so wird seine wässerige Auflösung so vollkommen durch Barytwasser gefällt, dass in der abfiltrirten Lösung keine Spur einer organischen Substanz mehr ist.

Das reine Pektin ist in Wasser leicht zu einer gummiartigen Flüssigkeit auflöslich — das aus Möhren dargestellte ist stets mit etwas Ammoniaksalzen und Pektinsäure verunreinigt — und erscheint dann als Gallerte. Das Pektin ist unkrystallisirbar, geruch- und geschmacklos und völlig neutral. Aus seiner wässerigen Auflösung wird es im concentrirten Zustande in langen Faden, bei einiger Verdünnung durch Alkohol, als Gallerte gefällt. Seine Lösung giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd (PbO,AcO^3) keinen, dagegen mit

dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd (3 PbO, AcO^3) einen reichlichen Niederschlag. Das Pektin wird leicht verändert. Alkalien oder alkalische Erden bilden damit pektinsaure Salze; Pektase verwandelt das Pektin in Pektosinsäure und verdünnte Säuren führen es in Metapektinsäure über.

2. **Parapektin** $= C^{64}H^{40}O^{56} + 8 HO$. Kocht man eine wässerige Lösung von reinem Pektin einige Stunden, so verliert sie ihre gummiartige Beschaffenheit und geht in das Parapektin über, welches sich von dem Pektin dadurch unterscheidet, dass es durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt wird. Bei 100° getrocknet, besitzt es die gleiche Zusammensetzung wie das Pektin, bei 140° dagegen verliert es 2 Aequivalente Wasser.

3. **Metapektin** $= C^{64}H^{40}O^{56} + 8 HO$. Kocht man Parapektin mit verdünnten Säuren, so entsteht schnell das mit demselben isomere, mit schwach sauren Eigenschaften begabte, Lackmus röthende, unkrystallisirbare, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Metapektin, welches sich vom Pektin und Parapektin dadurch unterscheidet, dass es aus seiner wässerigen Lösung nicht nur durch essigsaures Bleioxyd, sondern auch durch Chlorbaryum gefällt wird. — Auch mit den Säuren bildet es in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen.

4. **Pektosinsäure** $= C^{32}H^{20}O^{28} + 3 HO$. Im freien Zustande erhält man die Pektosinsäure als eine Gallerte bei der ersten Einwirkung der Pektase auf Pektin. Die pektosinsauren Alkalien bilden sich, wenn man eine Auflösung von Pektin in der Kälte mit den verdünnten Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak oder den kohlensauren Alkalien in Berührung bringt. Die Pektosinsäure ist gallertartig, schwach sauer, in kaltem reinem Wasser wenig, in siedendem Wasser vollständig auflöslich, doch verwandelt sich die Lösung beim Erkalten in eine Gelatine. — Die Pektosinsäure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie schon bei längerem Kochen mit Wasser, sowie auch bei längerer Einwirkung der Pektase oder der überschüssigen Alkalien in Pektinsäure übergeht.

5. **Pektinsäure** $= C^{32}H^{20}O^{28} + 2 HO$. Die Pektinsäure bildet sich aus dem Pektin oder aus der Pektosinsäure, wenn man die Pektase oder die Alkalien in der Kälte einige Zeit auf diese Substanzen einwirken lässt. Chemisch rein und weiss erhält man die Pektinsäure, wenn man gut gewaschenes Mark von Möhren mit schwachem salzsäurehaltigem Wasser kocht und die filtrirte Pektinlösung mit einer genau getroffenen Menge von kohlensaurem Natron in der Siedhitze behandelt. Es entsteht hierbei pektinsaures Natron, aus welchem man durch Zusatz von Salzsäure die reine Pektinsäure ausscheidet, welche mit Wasser gut ausgewaschen und dann getrocknet wird. — Die Pektinsäure ist unkrystallinisch, in kaltem Wasser nicht, in siedendem kaum löslich. Wird sie lange Zeit mit Wasser gekocht, so verwandelt sie sich in eine neue, in Wasser lösliche und zerfliessliche Säure. Die Pektinsäure ist ziemlich stark sauer; dennoch lassen sich bestimmte Salze derselben nur schwer darstellen, da besonders die löslichen pektinsauren, sowie auch andere Salze die Eigenschaft besitzen, viele Pektinsäure aufzulösen.

6. **Parapektinsäure** = $C^{24}H^{15}O^{21} + 2HO$. Kocht man die Pektinsäure oder die pektinsauren Salze einige Zeit mit Wasser, so bildet sich die Parapektinsäure, welche in Wasser auflöslich, nicht krystallisirbar ist, deutlich sauer reagirt, mit den Alkalien lösliche Salze bildet, dagegen von überschüssigem Barytwasser gefällt wird.

7. **Metapektinsäure** = $C^{8}H^{5}O^{7} + 2HO$. Die Metapektinsäure ist das Endproduct der Umwandlung der verschiedenen Pektinkörper und kann aus allen gebildet werden. Behandelt man z. B. Pektin, Pektosinsäure oder Pektinsäure mit starken Säuren oder überschüssigen Alkalien, oder lässt man diese Körper nur längere Zeit mit Wasser in Berührung, so gehen sie vollständig in die Metapektinsäure über. — Die Metapektinsäure reagirt stark sauer, ist in Wasser leicht löslich, nicht krystallisirbar, bildet mit allen Basen in Wasser lösliche Salze und wird aus ihrer Auflösung nur durch dreifach basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Ihre Auflösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nicht ab, kann auch durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden; dagegen schimmelt sie leicht und besitzt die Eigenschaft des Traubenzuckers, beim Behandeln mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali oder mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd reducirend einzuwirken und Kupferoxydul auszufällen. Wird die Lösung der Metapektinsäure einige Zeit gekocht, so bildet sich unter Ausscheidung eines schwarzen Humuskörpers Essigsäure. — Die Metapektinsäure ist isomer mit der Parapektinsäure, nur besitzt sie ein dreimal kleineres Aequivalentengewicht.

c) *Humuskörper.*

Die sogenannten Humuskörper sind weder eigentliche Bestandtheile der Pflanzen, noch solche der Thiere. Sie stehen aber zu beiden Naturreichen in naher wichtiger Beziehung und wir können sie auch „allgemeine Producte der Verwesung, Fäulniss, überhaupt der unter Mitwirkung äusserer Einflüsse bedingten Zersetzungen der allgemeinsten Pflanzen- (Süssstoffe und viele Neutralstoffe) und Thier-Bestandtheile (Proteinsubstanzen)“ nennen.

Indem das Leben der Pflanzen oder Thiere erlischt, hören die Bedingungen zur Bildung der dieselben zusammensetzenden Substanzen auf. Die todten Pflanzen und Thiere bleiben auf der Erdoberfläche liegen und sind hier den sogenannten äusseren Einflüssen, der atmosphärischen mit Feuchtigkeit beladenen Luft, dem Wasser, den Strahlen der Sonne, der wechselnden Temperatur, mehr oder weniger vollständig ausgesetzt. Die äusseren Einflüsse wirken aber ausserordent-

lich zerstörend auf die chemischen Verbindungen ein und suchen stets complicirtere Verbindungen in einfachere umzuwandeln. Ihren Wirkungen können selbst die festesten Felsen nicht trotzen, wie viel weniger vermöchten dieses die complicirt zusammengesetzten, leicht zur Zersetzung geneigten organischen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere? Wir finden daher, dass nach Ablauf der Lebensbedingungen, durch welche die Organismen zu ihrer Ausbildung gelangten, die äusseren Einflüsse rasch eine Zersetzung hervorrufen, die wir gewöhnlich *Verwesung*, *Vermoderung*, *Fäulniss* u. s. w. nennen und bei welcher die organische Materie zuletzt vollständig in die einfachen Substanzen: *Kohlensäure*, *Wasser* und *Ammoniak* zerlegt wird, welche dann die in den Samen der Pflanzen schlummernden neuen Lebenskeime zu frischem Leben erwecken und, in ewigem Kreislaufe begriffen, als Material zu neuen Organismen dienen, die schnell entstehen, aber eben so schnell auch wieder vergehen. — Die vollständige Zersetzung der organischen Materie zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak geht aber nur langsam und unter steter Bildung von *Mittelgliedern* vor sich. Die organische Materie zerfällt also nicht sogleich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, sondern sie bildet sich, unter ganz allmäliger Entwicklung und Ausscheidung dieser einfachsten Substanzen, in immer neue einfachere organische Verbindungen um und in dieser langsamen Umbildung erkennen wir wieder tief die ausserordentliche Weisheit, mit welcher die natürlichen Schöpfungen in einem wohlthätigen, nothwendigen Gleichgewichte erhalten werden. Bei der Verwesung der erstorbenen Organismen entwickeln sich auf einmal nur so viel Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, als zum Fortbestehen der neu auflebenden Organismen in jedem Augenblicke nothwendig ist. Ein unnöthiger, träger Ueberschuss ist nie vorhanden.

Die Mittelglieder, welche bei der allmäligen Zersetzung der verschiedenen, theils pflanzlichen, theils thierischen Materien entstehen, sind nun, so verschieden sie auch in ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten sein mögen, doch in manchen Beziehungen mit einander übereinstimmend. Sie werden daher ganz allgemein *Humuskörper* genannt und bilden als solche den Hauptbestandtheil der obersten Schichten unserer Erdoberfläche. Wir finden sie daher besonders

in der Ackererde, der Dammerde, dem Torfe, überhaupt da, wo früher organische Wesen lebten und sich nach ihrem Absterben zersetzten. — Doch auch künstlich gelingt es uns zuweilen, diese Mittelglieder zu bilden und wir beobachten, dass beinahe die meisten organischen Verbindungen, besonders aber die Süssstoffe und die Cellulose, beim Behandeln mit starken Säuren oder Alkalien oder bei ihrer unvollkommenen Verbrennung in solche, den Humuskörpern ähnliche Zersetzungsproducte übergehen können.

Die Humuskörper sind noch sehr wenig bekannt und untersucht worden. Bis jetzt kann man sich nur auf die von *Mulder* mitgetheilten Angaben über dieselben beziehen. Ihrer genauen Untersuchung stehen auch beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, da sie sich so ausserordentlich leicht selbst beim blossen Behandeln mit reinem Wasser verändern, überhaupt in steter Zersetzung begriffen sind und daher nie oder nur selten von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Ausserdem sind alle Humuskörper braun, rothbraun, schwarzbraun oder schwärzlich gefärbt und besitzen nicht das Vermögen zu krystallisiren, weshalb man nie ein genaues Kriterium über ihre Reinheit erlangen kann. Einige derselben sind allerdings verbindungsfähig und lassen sich wenigstens in ihren Verbindungen etwas leichter untersuchen, doch auch da tritt ein merkwürdiger Umstand als Hinderniss entgegen. Alle Humuskörper sind nämlich durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet, das Ammoniak mit grosser Begierde selbst aus der Luft anzuziehen und sich innig, vielleicht zu gepaarten Verbindungen, damit zu vereinigen. Diese Verbindungen sind bei einigen Humuskörpern so beständig, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, alles Ammoniak aus denselben abzuscheiden und sie chemisch rein darzustellen. So hindernd dieses Verhältniss dem Chemiker bei seinen Untersuchungen in den Weg tritt, so wichtig ist dasselbe sehr wahrscheinlich für den bewunderungswürdigen Haushalt der Natur, indem die in den Erdschichten vorkommenden Humuskörper das in der Luft enthaltene oder aus derselben mit dem Regenwasser auf die Erdoberfläche fallende Ammoniak sogleich anziehen, zurückhalten und zur Entstehung neuer Pflanzen tauglich machen. Wären in den Erdschichten keine mit solchen Eigenschaften

begabte Körper deponirt, so würde das Ammoniak der Luft allerdings mit dem Regenwasser auf die Erde niederfallen, doch mit diesem rasch von der Oberfläche derselben abfliessen und durch die Bäche, Flüsse und Ströme endlich dem Meere zugeführt, in dessen Bassin es nicht zu so allgemeiner Verwendung gelangen könnte.

Die Humuskörper sind, wie schon erwähnt worden, mehr oder weniger braun oder schwarz und unkrystallinisch. Sie sind nicht flüchtig, sondern zersetzen sich bei der trockenen Destillation. Werden sie bei Zutritt der Luft erhitzt, so entwickeln sie, indem sie sich entzünden und verbrennen, einen Geruch wie verbrennendes Papier. Die Humuskörper verhalten sich gegen die Lösungsmittel sehr verschieden. Einige sind in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien gleich unauflöslich, vollkommen indifferent, geruch- und geschmacklos. Diese erscheinen im feuchten Zustande gewöhnlich als braune, schlüpfrige, gallertartige Massen, im getrockneten Zustande als braune Pulver. Andere sind in Wasser, Alkohol und Aether nicht, dagegen leicht in Alkalien löslich. Diese sind schwache Säuren und besitzen einen schwach zusammenziehenden Geschmack. Noch andere endlich sind in Wasser und Alkohol auflöslich, reagiren, schmecken deutlich sauer und sind hauptsächlich durch ihre ausserordentliche Verwandtschaft zum Ammoniak ausgezeichnet. — Die Zusammensetzung der Humuskörper kann noch nicht als sicher ermittelt angenommen werden; nur so viel scheint sich jetzt mit Bestimmtheit sagen zu lassen, dass sie in ihrer Zusammensetzung ein nahes Verhältniss zu den Zuckerarten und der Cellulose erkennen lassen. — Ob die in der Natur in den Erdschichten vorkommenden Humuskörper identisch mit den künstlich dargestellten sind, ist ebenfalls noch nicht sicher ermittelt. *Mulder* hält die natürlichen und künstlichen Humuskörper nicht für identisch, sondern für isomer oder polymer. Als wichtigen Unterschied zwischen ihnen erwähnt er, dass z. B. das zucker-ulminsaure Ammoniak durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen mit einer Säure die Hälfte seines Ammoniaks verliere, während das torf-ulminsaure Ammoniak bei gleicher Behandlung unzersetzt bleibe oder wenigstens auf 1 Aeq. Ulminsäure stets 1 Aeq. Ammoniak behalte.

Bis jetzt hat man sieben verschiedene, wenigstens einigermaassen rein darstellbare Humuskörper von einander unterschieden, nämlich:

1. Ulmin = $C^{40}H^{16}O^{14}$
2. Humin = $C^{40}H^{15}O^{15}$
3. Ulminsäure . . = $C^{40}H^{14}O^{12}$
4. Huminsäure . = $C^{40}H^{12}O^{12}$
5. Geinsäure . . = $C^{40}H^{12}O^{14}$
6. Quellsatzsäure = $C^{48}H^{12}O^{24}$.
7. Quellsäure . . = $C^{24}H^{15}O^{19}$.

Von diesen sieben Körpern sind die ersten zwei unlöslich in Wasser und Alkalien und indifferent, die folgenden drei sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkalien und die letzten zwei sind löslich in Wasser und Alkalien. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass Ulmin und Humin die ersten Umsetzungsproducte der Pflanzen sind, die dann erst durch weitere Zersetzung in die folgenden Substanzen übergehen. — Wahrscheinlich gehören viele sogenannte Extractivstoffe, die noch durchaus nicht näher bekannt sind und sich in den verschiedenen Pflanzenextracten finden, zu den Humuskörpern.

1. Ulmin = $C^{40}H^{16}O^{14}$.

Man behandelt die sogenannten Ulminsubstanzen, welche sich besonders in den braunen Torf-Arten finden, auch bei der Zersetzung des Zuckers oder der Cellulose mit starker Schwefelsäure erhalten werden und hauptsächlich aus Ulmin und Ulminsäure bestehen, mit verdünnter Kalilösung, welche die Ulminsäure aufnimmt, das Ulmin zurücklässt.

Das Ulmin ist braun, amorph, in Säuren, Alkalien und Wasser unauflöslich. Bei längerem Kochen mit Alkalien verwandelt es sich in Ulminsäure, bei Zutritt der Luft in Humin. Auch durch Chlor und Salpetersäure wird es zersetzt.

2. Humin = $C^{40}H^{15}O^{15}$.

Die sogenannten Huminsubstanzen bestehen hauptsächlich aus Humin, Huminsäure und Geinsäure. Sie ent-

halten, wie die Ulminsubstanzen, stets Ammoniak und Wasser in verschiedenen Verhältnissen, bilden sich künstlich bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Zucker und finden sich fertig gebildet besonders in der schwarzen Gartenerde und Dammerde, sowie auch im schwarzen Torf. — Auch durch Umsetzung der Ulminsubstanzen werden sie gebildet und sie unterscheiden sich von den letztern besonders dadurch, dass sie im feuchten Zustande eine mehr schwarze als braune Farbe besitzen. Das reine Humin bleibt zurück, wenn man die Huminsubstanzen mit Kali behandelt.

3. Ulminsäure = $C^{40}H^{14}O^{12}$.

Die Ulminsäure kann auf verschiedene Weise dargestellt werden: 1) Reiner Rohrzucker wird mit einer verdünnten Säure längere Zeit unter dem Siedepunkte behandelt, die sich ausscheidenden braunen Flocken der Ulminsubstanz gesammelt, mit Kalilauge digerirt und die von dem ungelösten Ulmin getrennte Lösung von ulminsaurem Kali durch eine Säure zersetzt, wodurch sich die Ulminsäure als braune Gallerte ausscheidet und dann mit Wasser etwas ausgewaschen wird. 2) Gleiche Theile Aetzkali und Holzfaser werden so lange in einer silbernen Schale erhitzt, bis sich Wasserstoffgas zu entwickeln anfängt. Die dunkle Masse wird mit Wasser ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung von ulminsaurem Kali durch eine stärkere Säure eine, jedoch nie ganz reine Ulminsäure gefällt. 3) Brauner Torf wird erst mit Wasser und Alkohol extrahirt, der Rückstand dann mit kohlensaurem Natron ausgekocht und aus der erhaltenen filtrirten Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure die Ulminsäure gefällt.

Die feuchte Ulminsäure ist gallertartig und braun, in ganz reinem Wasser löslich. Sobald aber das Wasser Spuren von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Kali enthält, so löst sie sich nicht mehr auf. Nach dem Trocknen erscheint sie als geschmackloses, rostfarbiges, in Wasser kaum lösliches Pulver. Mit den Alkalien, besonders mit Ammoniak, bildet sie leicht in Wasser lösliche braune Verbindungen.

Wird die Ulminsäure längere Zeit bei Zutritt der Luft gekocht, so geht sie allmälig in Huminsäure über. Schneller erleidet sie diese Umwandlung, wenn sie zugleich mit etwas Schwefelsäure versetzt wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie ge-

schwärzt. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Ulminsäure und es scheidet sich in der Wärme ein schön hellrothes Pulver aus, welches sich bei fortgesetzter Einwirkung der Säure unter Entwicklung von salpetriger Säure auflöst. Die Producte, die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehen, sind besonders Ameisensäure, Oxalsäure und ein Fünftel quellsatzsaures Ammoniak. In einer mit 4 Theilen Wasser verdünnten Salpetersäure ist die Ulminsäure sehr schwierig auflöslich. — Digerirt man Ulminsäure mit Salzsäure, so bildet sich Ulmin. Die Ulminsäurelösung giebt mit Oxalsäure einen flockigen braunen Niederschlag; durch Essigsäure wird sie ebenfalls gefällt. Durch Chlor wird sie erst in Huminsäure und später in **Chlorhuminsäure** = $C^{32}H^{12}Cl,O^{16}$ verwandelt. — Auch durch den Einfluss der Alkalien geht sie bei Zutritt der Luft in Huminsäure über.

Das zuckerulminsaure Ammoniak ist = $H^3N,HO,C^{40}H^{14}O^{12}$. — Das torfulminsaure Ammoniak ist = $H^3N,3HO,C^{40}H^{14}O^{12}$.

4. Huminsäure = $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Die Huminsäure findet sich mit Humin gemengt in den Huminsubstanzen, besonders in der schwarzen Garten- und Dammerde, im faulen Holze, im schwarzen Torfe, sowie auch im Russe als huminsaures Ammoniak, gepaart mit Naphtalin. — Aus diesen Substanzen wird sie durch Ausziehen derselben mit Wasser und Alkohol, durch Auflösen des bleibenden Rückstandes in kochender Auflösung von kohlensaurem Natron und durch Fällen der filtrirten Lösung mittelst einer Säure erhalten. — Künstlich entsteht die Huminsäure durch Zersetzung des Ulmins, Humins und der Ulminsäure. — Aus dem Zucker wird sie gewonnen, wenn man 8 Theile desselben mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 20 Theilen Wasser längere Zeit kocht, die sich abscheidende dunkelbraune Substanz sammelt, mit Kali behandelt und aus der abfiltrirten Lösung die Huminsäure durch Salzsäure ausfällt und den erhaltenen Niederschlag mit Wasser auswäscht.

Die feuchte Huminsäure ist eine schwarzbraune schlüpfrige Masse. Im getrockneten Zustande ist sie schwarz, spröde, nicht krystallisirbar, sehr hygroscopisch, geruch- und geschmacklos, in kaltem und heissem Wasser unauflöslich. — Mit den Alkalien, besonders mit Ammoniak, giebt sie in Wasser lösliche Salze.

Die Huminsäure wird von verdünnten Säuren nur langsam verändert. Wird sie mit concentrirten Säuren längere Zeit bei Zutritt

der Luft gekocht, so absorbirt sie fortwährend Sauerstoff, verwandelt sich in Ameisensäure und in eine neue schwarze Substanz = $C^{34}H^{13}O^{8}$, welche bei noch längerer Einwirkung endlich noch ganz zersetzt wird. — Durch starke Salpetersäure wird sie wie die Ulminsäure verändert und zersetzt (siehe S. 425). In verdünnter Salpetersäure ist sie etwas leichter löslich als die Ulminsäure. Beim Digeriren mit starker Salzsäure löst sie sich nicht auf und auch ihr Ammoniaksalz bleibt unlöslich. Ihre Lösung giebt mit Oxalsäure einen braunen flockigen, dagegen mit Essigsäure keinen Niederschlag. Mit Chlor giebt sie die **zweifach Chlorhuminsäure** = $C^{32}H^{14}Cl^{2}O^{18}$. Durch Alkalien wird sie wenig verändert.

5. Geinsäure = $C^{40}H^{12}O^{14}$.

Die Geinsäure findet sich neben der Huminsäure hauptsächlich in der Gartenerde gebunden an Ammoniak. Sie ist im reinen Zustande nicht, sondern nur in verschiedenen Verbindungen mit Ammoniak bekannt. Ihre Ammoniakverbindung ist in reinem Wasser löslich, im feuchten Zustande ist sie gallertartig und röthlich schwarz.

Durch Schwefelsäure wird das geinsaure Ammoniak geschwärzt und aufgelöst. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so entsteht ein reichlicher, brauner, flockiger, in reinem Wasser löslicher Niederschlag. — Verdünnte Salpetersäure löst das geinsaure Ammoniak leicht auf. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es anfangs in eine blassrothe Substanz, die sich beim Erwärmen mit brauner Farbe auflöst. Starke Salzsäure verwandelt es in eine braunschwarze unlösliche Substanz. — Wässerige Kleesäure und Essigsäure verändern das geinsaure Ammoniak nicht.

6. Quellsatzsäure = $C^{48}H^{12}O^{24} + 2$ aq.

Die Quellsatzsäure findet sich stets neben der Quellsäure in dem humushaltigen Boden, in verschiedenen Mineralquellen, im vermoderten Holze, im Ocker, Brauneisenstein, besonders dem sogenannten Rasenerz u. s. w. Sie bildet sich auch künstlich bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Ulmin oder Humin. — Zu ihrer Darstellung kocht man am besten Eisenocker oder Raseneisenerz so lange mit Kalilauge, bis das Erz eine flockige Beschaffenheit angenommen hat; dann wird die klare alkalische Flüssigkeit erst mit Essigsäure und nachher so lange mit essigsaurem Kupferoxyd übersättigt, als noch ein brauner Niederschlag entsteht. Der braune Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd-

Ammoniak. Derselbe wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Quellsatzsäure an Ammoniak gebunden.

Frei von Ammoniak konnte man bis jetzt die Quellsatzsäure nicht darstellen. Dieselbe ist dunkel gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Sie schmeckt zusammenziehend und soll nach *Mulder* eine fünfbasische Säure sein.

7. Quellsäure $= C^{24}H^{15}O^{19} = C^{24}H^{12}O^{16} + 3HO + H^{3}N$.

Die Quellsäure findet sich stets mit der Quellsatzsäure gemengt und wird aus der, von dem gefällten quellsatzsauren Kupferoxyd getrennten Flüssigkeit auf die Weise gewonnen, dass man dieselbe dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und aus der neutralen Flüssigkeit durch neuen Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd quellsaures Kupferoxyd-Ammoniak als weissgrünen Niederschlag fällt. Der Niederschlag wird gesammelt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Quellsäure ist ebenfalls nur ammoniakhaltig bekannt und erscheint als eine harte, durchsichtige, schwach gelb gefärbte, nicht krystallinische, geruchlose, säuerlich schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz.

An der Luft verwandelt sich die Quellsäure rasch in Quellsatzsäure. Sie lässt sich mit den verschiedenen Basen vereinigen und ist nach *Mulder* eine vierbasische Säure. Wahrscheinlich identisch mit der Quellsäure ist die sogenannte Brunnensäure.

d) *Harzige Neutralstoffe.*

Die chemischen Körper, welche wir als „harzige Neutralstoffe" hier zusammenstellen, können als die Uebergangsglieder der Geschmackstoffe zu den wirklichen Harzen betrachtet werden. Sie schliessen sich auf der einen Seite eng an die Bitterstoffe, auf der andern Seite an die krystalli-

sirbaren Harze an und unterscheiden sich von den übrigen Neutralstoffen durch ihr beschränktes Vorkommen und durch mehrere andere Verhältnisse. Die harzigen Neutralstoffe sind sämmtlich Pflanzenbestandtheile und scheinen hauptsächlich in den Pflanzen gewisser natürlicher Familien, so z. B. in vielen Pflanzen der *Umbelliferen* constant aufzutreten; doch ist jeder einzelne harzige Neutralstoff auf eine gewisse Pflanze oder Pflanzengattung angewiesen und findet sich in dieser nur in sehr geringer Quantität. So interessant die harzigen Neutralstoffe für uns sind, so kennen wir doch nur wenige derselben etwas genauer, weil sie sich so schwer rein und in grösserer Menge darstellen lassen. Bis jetzt können wir folgende erwähnen:

1. Peucedanin = $C^{24}H^{12}O^{6}$
2. Athamantin = $C^{24}H^{15}O^{7}$
3. Apiin . . . = $C^{24}H^{14}O^{13}$
4. Parin . . . = $C^{24}H^{20}O^{12}$
5. Cubebin . . = $C^{34}H^{18}O^{10}$
6. Kämpherin = $C^{34}H^{14}O^{12}$
7. Elaterin . . = $C^{40}H^{28}O^{10}$
8. Lactucon . = $C^{40}H^{32}O^{3}$
9. Asclepion . = $C^{40}H^{34}O^{6}$
10. Laurin . . . = $C^{44}H^{30}O^{6}$.

Die hier mitgetheilten Formeln dieser zehn Körper sind jedoch nur bei einigen etwas genauer festgestellt; die meisten sind noch fraglich, daher war es nicht möglich, eine systematische Reihe zu bilden. In Betreff der Constitution der harzigen Neutralstoffe fehlt uns noch jede Kenntniss. Nur so viel können wir vermuthen, dass sie ziemlich complicirt zusammengesetzt sind. — Was die Eigenschaften der harzigen Neutralstoffe anbelangt, so sind alle im reinen Zustande farblos, krystallisirbar, geruchlos und vollkommen geschmacklos. (Bei einigen wird zwar mitgetheilt, dass sie einen schwachen, meist balsamischen Geschmack besitzen sollen, doch scheint dieser von Verunreinigungen herzurühren.) In Wasser sind sie meistens unlöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol und einige auch in Aether. Sie sind indifferent und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Innerlich genossen sind sie, so viel bis jetzt bekannt ist, wirkungslos. Bestimmte Verbindungen mit Säuren oder Basen können sie im Allgemeinen nicht eingehen. Sie sind verhältnissmässig ziemlich

beständig; dennoch können einige durch Säuren oder Basen in interessanter Weise zerlegt werden.

Ausser den obengenannten harzigen Neutralstoffen, die noch am besten bekannt sind, bietet uns das Pflanzenreich wahrscheinlich noch eine grosse Zahl derselben und einige sind auch wirklich schon dargestellt, doch nicht genauer untersucht worden. Der Chemiker findet daher auch in dieser Körpergruppe ein noch brach liegendes Feld zu bearbeiten. Dem Namen nach mögen hier noch folgende harzige Neutralstoffe erwähnt werden: Das Angelicin findet sich nebst einem ätherischen Oele und viel Harz in der Wurzel von *Angelica Archangelica* und krystallisirt in feinen Prismen. — Das Cusparin findet sich in der ächten Angusturarinde, *Cusparia Febrifuga*, krystallisirt bei niedriger Temperatur in feinen, in Wasser schwierig, in Alkohol und Alkalien leicht, in Aether und ätherischen Oelen nicht löslichen, leicht schmelzbaren, nicht flüchtigen, durch Schwefelsäure rothbraun werdenden Nadeln. — Das Imperatorin findet sich, neben einem ätherischen Oele und sehr viel Harz, in ziemlicher Menge in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* und bildet grosse, wasserhelle, glänzende, bei 75° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Alkalien, flüchtigen und fetten Oelen leicht lösliche, vierseitige Prismen. — Das Melampyrin findet sich in *Melampyrum nemorosum*, krystallisirt in grossen, farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslichen, nicht flüchtigen, geruch- u. geschmacklosen vierseitigen Nadeln. — Das Primulin findet sich in der Wurzel von *Primula veris*, krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslichen, leicht schmelzbaren, nicht flüchtigen Nadeln. — Das Aurantiin oder Hesperidin soll eine farblose, krystallinische, in dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen- oder Orangenschalen vorkommende Substanz sein, deren Existenz jedoch in Zweifel gezogen worden ist.

1. Peucedanin, Peucedanit = $C^{24}H^{12}O^{6}$.

Das Peucedanin findet sich in der Wurzel von *Peucedanum officinale.* Zu seiner Darstellung übergiesst man nach *Rothe* die möglichst klein zerschnittene Wurzel zuerst in der

Kälte mit 90 procentigem Alkohol, erwärmt dann zum Sieden, filtrirt die gebildete Lösung und dampft sie etwas ein, wobei sich unreine Krystalle von Peucedanin ausscheiden. Diese werden gesammelt und zur Entfernung einer braunen harzigen Substanz mit sehr verdünntem kaltem Weingeist gewaschen. Sie werden dann in kaltem Aether gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. — Das Peucedanin krystallisirt in kleinen sechsseitigen, dem rhombischen Systeme angehörenden, farblosen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 75° ohne Gewichtsverlust schmelzenden Prismen, welche sich in Alkalien auflösen, doch aus ihrer Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Das Peucedanin ist nicht verbindungsfähig; wird es auf 130° erhitzt, so bräunt es sich und in noch höherer Temperatur zerfällt es vollständig. — Seiner Constitution nach scheint das Peucedanin eine gepaarte Verbindung zu sein und aus Oroselon (siehe Athamantin) und Angelicasäure zu bestehen, denn

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ Aeq. Oroselon} & = & C^{14}H^{5}O^{3} \\ 1 \text{ Aeq. Angelicasäure} & = & C^{10}H^{7}O^{3} \\ \hline 1 \text{ Aeq. Peucedanin} & = & C^{24}H^{12}O^{6}. \end{array}$$

Wird das Peucedanin mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so bildet sich **Nitropeucedanin** = $C^{24}H^{10}NO^{9}$. Dieses krystallisirt in feinen dünnen Krystallblättchen. Erwärmt man es in einem Strome von Ammoniakgas anf 100°, so verwandelt es sich in **Nitropeucedaninamid** = $C^{24}H^{12}N^{2}O^{8}$, welches in glänzenden, rhombischen, in Alkohol und Aether löslichen Prismen erscheint.

Neben dem Peucedanin soll in der Wurzel noch das **Oxypeucedanin** = $C^{24}H^{11}O^{7}$ vorkommen. Dieses erscheint als körnig krystallinische, in kaltem Aether unlösliche Substanz. Ist sonst wenig bekannt.

2. Athamantin = $C^{24}H^{15}O^{7}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Athamantin findet sich in der Wurzel von *Athamanta Oreo selinum.* Zu seiner Darstellung zieht man die fein zerstossene Wurzel bei etwa 60° mit dem dreifachen Gewichte 80 procentigem Alkohol aus, verdampft den erhaltenen filtrirten Auszug auf dem Wasserbade und behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit 5—6 Ge-

wichtstheilen Aether. Die ätherische Lösung entfärbt man zuerst durch Thierkohle und lässt sie dann an der Luft stehen, wobei sich das Athamantin zuerst als dickes Oel ausscheidet, welches erst nach und nach krystallinisch wird. Zur Reinigung wird es wieder in starkem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser unter beständigem Umrühren ausgefällt. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem wasserhaltigem Weingeist wird es endlich ganz rein erhalten. — Das Athamantin krystallisirt entweder in lockeren, leichten, blendend weissen, atlasglänzenden, mit einander verwebten, biegsamen, haarfeinen Massen, oder es bildet grosse, oft zolllange, farblose, oktaëdrische Krystalle. In der Wärme riecht es eigenthümlich ranzig oder seifenartig. Sein Geschmack ist schwach ranzig, bitterlich, hintennach etwas kratzend. Es schmilzt im fein krystallinischen Zustande schon bei 60°; seine grossen Krystalle schmelzen erst bei 79°. In Wasser ist es unlöslich; wird es damit gekocht, so schmilzt es unter demselben zu einer öligen Flüssigkeit, die erst nach längerem Stehen wieder krystallinisch erstarrt. In verdünntem und concentrirtem Alkohol, sowie auch in Aether ist es leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung mit vielem Wasser vermischt, so bildet sich eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich das Athamantin erst nach mehrtägigem Stehen niederschlägt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Athamantin der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich und es destillirt viel Baldriansäure. — Wird das Athamantin mit trockenem Chlorwasserstoffgas in Berührung gebracht, so schmilzt es zuerst zu einem klaren gelblichen Oele, welches aber bald zu kleinen weissen strahlig gruppirten Nadeln erstarrt, wenn man Erwärmung vermeidet. Diese Krystallnadeln sind **Chlorwasserstoff-Athamantin** $= C^{24}H^{15}O^{7} + HCl$. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich, zersetzen sich aber ausserordentlich rasch sowohl in ihrer Lösung, als bei gelindem Erwärmen und zerfallen in Chlorwasserstoff, Baldriansäure und **Oroselon** oder **Oreoselon** $= C^{14}H^{5}O^{3}$. Dieses Oroselon, das wahrscheinlich schon fertig gebildet wie im Peucedanin (siehe oben), so auch im Athamantin vorkömmt, in letzterem gepaart mit Baldriansäure, krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten, geruch- und geschmacklosen, farblosen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, bei 190° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether wenig löslichen Nadeln. In verdünnten Alkalien ist es in geringer Menge mit schöner gelber Farbe löslich, durch concentrirte Kalilauge wird es rostbraun gefärbt und gelöst. Man kennt es auch in Verbindung mit Wasser als **Oroselonhydrat** $= C^{14}H^{6}O^{4}$. Dieses bildet sich, wenn man das Chlor-

wasserstoff-Athamantin einige Zeit mit Wasser kocht. Es scheidet sich beim Erkalten als lockere, blendend weisse, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, schmelzbare, nicht flüchtige Masse aus. Das Oroselon ist isomer mit der wasserfreien Benzoësäure, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass es nicht flüchtig ist. — Wie schon erwähnt, kann man das Oroselon als wirklichen Bestandtheil des Athamantins betrachten; denn:

1 Aeq. Oroselon	$= C^{14}H^{5}O^{3}$
1 Aeq. Baldriansäure	$= C^{10}H^{9}O^{3}$
1 Aeq. Wasser	$= H\ O$
1 Aeq. Athamantin	$= C^{24}H^{15}O^{7}$.

Leitet man schwefligsaures Gas über Athamantin, so schmilzt dasselbe zu einer öligen Flüssigkeit, welche erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt und dann schwefligsaures Athamantin $= C^{24}H^{15}O^{7} + SO^{2}$ ist. Diese Verbindung ist aber ausserordentlich unbeständig und zerfällt rasch zu schwefliger Säure, Baldriansäure und Oroselon. — Eine ähnliche zersetzende Wirkung übt Schwefelsäure aus.

Wird das Athamantin mit Alkalien gekocht, so bilden sich baldriansaure Salze, während ebenfalls Oroselon frei wird.

3. Apiin $= C^{24}H^{14}O^{13}$.

Das Apiin findet sich in der Petersilie, dem Kraute von *Apium petroselinum*. Zu seiner Darstellung kocht man frische Petersilie mit Wasser aus, filtrirt durch Leinwand und lässt die Flüssigkeit erkalten, wobei sich eine aus Wachs, Chlorophyll und Apiin bestehende grüne Gallerte bildet. Diese wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mehrmals in kochendem Alkohol gelöst und beim Erkalten wieder als Gallerte erhalten zuletzt wird sie mit Aether behandelt, welcher das reine Apiin zurücklässt.

Das Apiin ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, in seinen Eigenschaften mit den Pektinsubstanzen übereinkommendes Pulver. Es braucht zu seiner Auflösung 8500 Thle. kaltes Wasser und 389 Thle. kalten Weingeist, dagegen ist es in diesen kochenden Mitteln viel leichter auflöslich und giebt Lösungen, welche beim Erkalten zu steifen Gallerten erstarren. — Das Apiin ist dadurch ausgezeichnet, dass es selbst in sehr verdünnter Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine blutrothe Färbung giebt.

Wird das Apiin längere Zeit mit Wasser oder mit einer verdünnten Säure gekocht, so verliert es seine Fähigkeit zu gelatiniren und geht unter Aufnahme der Bestandtheile zweier Aequivalente Wasser

in eine neue Substanz = $C^{24}H^{16}O^{15}$ über, welche sich beim Erkalten als beinahe farbloser, leichtflockiger Niederschlag ausscheidet. Löst man Apiin in kalter concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure auf, so wird durch Wasser ein flockiger gelber, in Wasser schwer löslicher Körper = $C^{24}H^{12}O^{11}$ gefällt. — In Alkalien löst sich das Apiin ohne Veränderung. Durch Chlor, Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure wird es zerstört.

4. Parin, Paridin = $C^{24}H^{20}O^{12}$.

Das Parin findet sich in *Paris quadrifolia*. Zu seiner Darstellung zieht man nach *Walz* die getrocknete Pflanze zuerst mit essigsäurehaltigem Wasser aus, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, destillirt von der alkoholischen Flüssigkeit den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher aus demselben das Fett und das Chlorophyll aufnimmt. Der nun bleibende Rückstand wird in kochendem Weingeist von 0,92 spec. Gew. gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Gallerte. Von dieser wird der Weingeist wieder abdestillirt, der Rückstand in 16 — 20 Theilen kochendem Wasser gelöst und die erhaltene Lösung hingestellt, wobei sich das Parin krystallinisch ausscheidet.

Das Parin erscheint als blendend weisse, atlasglänzende, krystallinische, aus Nadeln bestehende Masse. Es ist geruchlos und anfangs geschmacklos, schmeckt aber hintennach anhaltend kratzend, nicht bitter. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter, in Aether nicht auflöslich. Aus seinen Lösungen scheidet es sich krystallinisch aus und enthält dann 2 Aeq. Wasser, ist also = $C^{24}H^{20}O^{12} + 2$ aq. Die Lösungen des Parins schäumen beim Schütteln stark und reagiren neutral.

Das Parin verliert beim Erhitzen auf 100° sein Krystallwasser vollständig. — Durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure wird es roth gefärbt, durch concentrirte Salpetersäure und durch Alkalien wird es in der Wärme zerstört.

5. Cubebin = $C^{34}H^{18}O^{10}$.

Das Cubebin findet sich in den Früchten von *Piper Cubeba*. Die Früchte werden zur Entfernung des ätherischen

Oeles mit Wasser destillirt, dann gepresst und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Von dem erhaltenen Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge vermischt, wodurch das Cubebin gefällt wird. Es wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist zur Reinigung mehrmals umkrystallisirt.

Das Cubebin krystallisirt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und wässerigem Alkohol unlöslichen, in absolutem Alkohol und Aether besonders in der Siedhitze löslichen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Es löst sich leicht in Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen. In höherer Temperatur wird es zersetzt.

6. Kämpherin = $C^{34}H^{14}O^{12}$.

Das Kämpherin findet sich in der Wurzel von *Marantha Galanga.* Die zerstossenen getrockneten Wurzeln werden erst mit Aether ausgezogen, von dem Auszug der Aether abdestillirt, der Rückstand in 65procentigem Weingeist gelöst und die Lösung an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheidet sich dann zuerst ein brennend schmeckender balsamischer Körper und nachher das Kämpherin in Krystallen aus. Die Krystalle werden zur weiteren Reinigung von Neuem etwa noch 10 bis 12 Mal in Weingeist aufgelöst und durch Verdunstung wieder erhalten. Endlich reinigt man das Kämpherin durch Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol.

Das Kämpherin krystallisirt in blättrigen, gelben, geruch- und geschmacklosen, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether schwierig löslichen Krystallen. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, wird durch verdünnte Säuren nicht verändert. Durch conc. Schwefelsäure wird es erst mit gelblicher Farbe gelöst zu einer sich bald blaugrün färbenden Flüssigkeit. In Alkalien und kohlensauren Alkalien ist es wahrscheinlich unter Zersetzung auflöslich.

7. Elaterin = $C^{40}H^{28}O^{10}$.

Das Elaterin ist ein Bestandtheil des aus den sogenannten Springgurken, *Momordica Elaterium* ausgepressten Saftes. Zu seiner Gewinnung wird der Saft auf dem Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft, der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis dieser nicht mehr gefärbt erscheint. Die alkoholische Lösung wird dann bis zur Hälfte eingedampft und aus derselben durch Zusatz von Wasser das Elaterin gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Aether ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol das reine Elaterin erhalten.

Das Elaterin krystallisirt in glänzenden, farblosen, in Wasser nicht, in Alkohol sehr leicht, in Aether nur wenig löslichen, indifferenten, nicht verbindungsfähigen, bei 200° zu einer gelben Masse schmelzenden, beim Erkalten amorph erstarrenden, bei der trockenen Destillation sich zersetzenden, sechsseitigen Tafeln. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkel rothbrauner Farbe auf. In Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich. In Salzsäure und in den Alkalien löst es sich nicht auf. Es soll in kleinen Mengen innerlich genossen Erbrechen und Purgiren bewirken.

8. Lactucon = $C^{40}H^{32}O^{3}$.

Der Milchsaft der *Lactuca virosa* stellt im eingetrockneten Zustande das bekannte Lactucarium dar. Dieses ist schon oftmals Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen und doch ist seine Zusammensetzung noch nicht bestimmt bekannt und die verschiedenen Chemiker haben sehr verschiedene Substanzen darin aufgefunden. Wir haben schon S. 347 gesehen, dass darin ein eigenthümlicher Bitterstoff, das Lactucin enthalten sein soll, welches Andere wieder für eine Säure halten und Lactucasäure nennen. Auch ein harziger Neutralstoff, das Lactucon soll nun in dem Lactucarium enthalten sein und dieser kann dem Lactucarium durch kochenden Alkohol entzogen werden und scheidet sich dann aus der alkoholischen Lösung in geruch- und geschmacklosen, farblosen, in Wasser unlöslichen, bei 150° schmelzenden Krystallen aus. Nach *Walz* soll jedoch dieses Lactucon nichts

Anderes sein, als die in dem Lactucarium von ihm aufgefundene und Lattigfett genannte Wachssubstanz.

9. Asclepion = $C^{40}H^{34}O^{6}$.

Das Asclepion ist nach *List* in dem Milchsaft der *Asclepias syriaca* enthalten. Der ausgeflossene Milchsaft ist dickflüssig, reagirt schwach sauer und coagulirt beim Erhitzen. Behandelt man dieses Coagulum mit Aether, so wird aus demselben das Asclepion aufgelöst und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung krystallinisch zurück. Es wird nochmals aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

Das Asclepion erscheint in weissen, krystallinischen, blumenkohlähnlichen, oder in feinstrahlig concentrisch-krystallinischen Massen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether leicht auflöslich, bei 104° schmilzt es und erstarrt amorph. In höherer Temperatur wird es zersetzt. Alkalien verändern es nicht.

10. Laurin = $C^{44}H^{30}O^{6}$.

Das Laurin findet sich in den von *Laurus nobilis* abstammenden Lorbeeren neben dem Laurostearin. Es wird aus diesen nach *Delffs* auf die Weise gewonnen, dass man die entschälten zerstossenen Lorbeeren zwei bis drei Mal mit 80 bis 90 procentigem Alkohol auszieht und die siedendheiss filtrirten Auszüge mehrere Tage ruhig stehen lässt. Hierbei scheidet sich alles Laurostearin ab; man filtrirt oder presst die Lösung von diesem ab, lässt sie in einer Schale an der offenen Luft verdampfen, wobei sich mit Oeltropfen vermischte Laurinkrystalle abscheiden. Diese werden durch Auspressen in Fliesspapier von dem anhängenden Oele befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Laurin erscheint in geruch- und geschmacklosen, blendend weissen, in Wasser nicht, in Alkohol besonders in der Wärme leicht löslichen, geraden rhombischen Prismen mit glänzenden Flächen. In höherer Temperatur schmilzt es erst und wird dann zersetzt (?). Durch Schwefelsäure wird es erst gelb, dann rothgelb gefärbt.

2. Reihe der Harze.

Die Harze gehören zu den allgemeinsten, wohl keiner phanerogamischen Pflanze ganz fehlenden Bestandtheilen des Pflanzenreiches. Sie können jedoch zum Fortbestehen des Pflanzenlebens nichts oder nur wenig mehr beitragen, indem sie als die letzten Producte der Lebensthätigkeit der Pflanzenzellen zu betrachten sind und gewöhnlich gleich einer Art von Excrementen in die verschiedenen Intercellulargänge ausgestossen werden. Bei vielen Pflanzen werden sie in grosser Masse zwischen der Rinde und dem Stamme angetroffen und fliessen dann theils freiwillig, theils nach in die Rinde geführten Einschnitten ab, ohne dass dadurch das Leben und Gedeihen der Pflanze gestört wird; oder sie füllen die Poren des Holzes aus, oder sie werden besonders in den Wurzeln oder den Früchten abgesondert. Viele Pflanzen sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass ihre Gänge einen grossen Reichthum an sogenanntem Milchsafte besitzen, welcher gewöhnlich als Hauptbestandtheil ein oder mehrere Harze enthält. Auch in den Ueberresten früherer Vegetationen, die wir jetzt als Torf, Braunkohle oder Steinkohle vor uns sehen, finden sich Harze, die theils in jenen untergegangenen Pflanzen fertig gebildet vorkamen, theils erst bei der langsamen Zersetzung derselben entstanden sind und gewöhnlich fossile Harze genannt werden.

Die Harze sind in ihrem Auftreten dadurch ausgezeichnet, dass sie selten allein, sondern meistens mit andern Körpern innig gemengt oder verbunden vorkommen. Die gewöhnlichsten Begleiter der Harze sind die ätherischen Oele und man hat sogar behauptet, dass alle Harze zunächst durch irgend einen Zersetzungsprocess aus dem erst gebildeten ätherischen Oele entstehen. Gewiss bilden sich viele Harze aus ätherischen Oelen (siehe diese); dennoch giebt es auch noch andere Körper, welche bei ihrer Zersetzung in Harze übergehen können und man kann daher wohl die ätherischen Oele als eine wichtige, jedoch nicht als die einzige, die Entstehung der Harze bedingende Quelle betrachten. Gewöhnlich findet man ferner in den natürlichen Harzen nicht nur ausser dem eigentlichen Harze ätherisches Oel, Gummi, Pflanzenschleim u. s. w., sondern das Harz selbst ist wieder zusammengesetzt

Anderes sein, als die in dem **Lactucarium** von ihm aufgefundene und **Lattigfett** genannte Wachssubstanz.

9. Asclepion $= C^{40}H^{34}O^{6}$.

Das Asclepion ist nach *List* in dem Milchsaft der *Asclepias syriaca* enthalten. Der ausgeflossene Milchsaft ist dickflüssig, reagirt schwach sauer und coagulirt beim Erhitzen. Behandelt man dieses Coagulum mit Aether, so wird aus demselben das Asclepion aufgelöst und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung krystallinisch zurück. Es wird nochmals aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

Das Asclepion erscheint in weissen, krystallinischen, blumenkohlähnlichen, oder in feinstrahlig concentrisch-krystallinischen Massen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether leicht auflöslich, bei 104° schmilzt es und erstarrt amorph. In höherer Temperatur wird es zersetzt. Alkalien verändern es nicht.

10. Laurin $= C^{44}H^{30}O^{6}$.

Das Laurin findet sich in den von *Laurus nobilis* abstammenden Lorbeeren neben dem Laurostearin. Es wird aus diesen nach *Delffs* auf die Weise gewonnen, dass man die entschälten zerstossenen Lorbeeren zwei bis drei Mal mit 80 bis 90 procentigem Alkohol auszieht und die siedendheiss filtrirten Auszüge mehrere Tage ruhig stehen lässt. Hierbei scheidet sich alles Laurostearin ab; man filtrirt oder presst die Lösung von diesem ab, lässt sie in einer Schale an der offenen Luft verdampfen, wobei sich mit Oeltropfen vermischte Laurinkrystalle abscheiden. Diese werden durch Auspressen in Fliesspapier von dem anhängenden Oele befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Laurin erscheint in geruch- und geschmacklosen, blendend weissen, in Wasser nicht, in Alkohol besonders in der Wärme leicht löslichen, geraden rhombischen Prismen mit glänzenden Flächen. In höherer Temperatur schmilzt es erst und wird dann zersetzt (?). Durch Schwefelsäure wird es erst gelb, dann rothgelb gefärbt.

2. Reihe der Harze.

Die Harze gehören zu den allgemeinsten, wohl keiner phanerogamischen Pflanze ganz fehlenden Bestandtheilen des Pflanzenreiches. Sie können jedoch zum Fortbestehen des Pflanzenlebens nichts oder nur wenig mehr beitragen, indem sie als die letzten Producte der Lebensthätigkeit der Pflanzenzellen zu betrachten sind und gewöhnlich gleich einer Art von Excrementen in die verschiedenen Intercellulargänge ausgestossen werden. Bei vielen Pflanzen werden sie in grosser Masse zwischen der Rinde und dem Stamme angetroffen und fliessen dann theils freiwillig, theils nach in die Rinde geführten Einschnitten ab, ohne dass dadurch das Leben und Gedeihen der Pflanze gestört wird; oder sie füllen die Poren des Holzes aus, oder sie werden besonders in den Wurzeln oder den Früchten abgesondert. Viele Pflanzen sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass ihre Gänge einen grossen Reichthum an sogenanntem Milchsafte besitzen, welcher gewöhnlich als Hauptbestandtheil ein oder mehrere Harze enthält. Auch in den Ueberresten früherer Vegetationen, die wir jetzt als Torf, Braunkohle oder Steinkohle vor uns sehen, finden sich Harze, die theils in jenen untergegangenen Pflanzen fertig gebildet vorkamen, theils erst bei der langsamen Zersetzung derselben entstanden sind und gewöhnlich fossile Harze genannt werden.

Die Harze sind in ihrem Auftreten dadurch ausgezeichnet, dass sie selten allein, sondern meistens mit andern Körpern innig gemengt oder verbunden vorkommen. Die gewöhnlichsten Begleiter der Harze sind die ätherischen Oele und man hat sogar behauptet, dass alle Harze zunächst durch irgend einen Zersetzungsprocess aus dem erst gebildeten ätherischen Oele entstehen. Gewiss bilden sich viele Harze aus ätherischen Oelen (siehe diese); dennoch giebt es auch noch andere Körper, welche bei ihrer Zersetzung in Harze übergehen können und man kann daher wohl die ätherischen Oele als eine wichtige, jedoch nicht als die einzige, die Entstehung der Harze bedingende Quelle betrachten. Gewöhnlich findet man ferner in den natürlichen Harzen nicht nur ausser dem eigentlichen Harze ätherisches Oel, Gummi, Pflanzenschleim u. s. w., sondern das Harz selbst ist wieder zusammengesetzt

und besteht aus zwei oder mehr einfachen Harzen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Aether und Alkalien von einander getrennt und unterschieden werden können.

Die Harze sind in ihren Eigenschaften sehr von einander verschieden. Sie sind theils amorph, theils krystallisirbar, im reinen Zustande wahrscheinlich sämmtlich farblos oder gelb bis braun gefärbt, geruch- und geschmacklos, in der Wärme und unter heissem Wasser erweichend und knetbar; bei mehr oder weniger hoher Temperatur, gewöhnlich etwas über 100°, schmelzbar, doch nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bei der trockenen Destillation liefern sie eine grosse Menge gasförmiger, flüssiger und fester Producte. Sie sind alle brennbar, lassen sich mehr oder weniger leicht entzünden und brennen gewöhnlich mit hellleuchtender russender Flamme. In Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, in Alkohol lösen sich die meisten, besonders die sauerstoffreichern, in Aether lösen sich ebenfalls viele, namentlich die sauerstoffärmern auf. Auch fette und ätherische Oele lösen viele Harze auf. Das spec. Gew. der Harze variirt nur zwischen 0,92 bis 1,2; sie sind daher nur wenig leichter oder schwerer als das Wasser. Die Harze leiten die Wärme und Elektricität nicht. Beim Reiben werden sie stark negativ elektrisch.

Ueber die Constitution der Harze weiss man zur Zeit noch so gut wie nichts. Die meisten Harze sind noch nicht einmal genau ihrer Elementarzusammensetzung nach bekannt, was wohl davon herrühren mag, dass sie sich sehr schwer ganz rein darstellen lassen und oft sehr leicht an der Luft verändern. Alle Harze enthalten Sauerstoff, doch im Verhältniss zum Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig. Sie bilden in dieser Beziehung die Uebergangsglieder von den sauerstoffreicheren Geschmackstoffen zu den Camphoren und reinen Kohlenwasserstoffen. Die meisten Harze sind indifferent, einige reagiren jedoch deutlich sauer, können sich mit den Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen vereinigen und sind selbst im Stande, die Kohlensäure auszutreiben.

In ihren Zersetzungen zeigen die Harze viel Uebereinstimmendes. Durch Schwefelsäure werden sie gewöhnlich mit schöner rother oder brauner Farbe aufgelöst, erleiden aber in der Kälte dadurch selten eine Veränderung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure werden sie aber

gänzlich zerstört, es bilden sich Humuskörper und zuletzt bleibt unter Entwicklung von schwefliger Säure eine schwefelhaltige Kohle zurück. Salpetersäure verwandelt die Harze unter lebhafter Entwicklung von salpetriger Säure in eigenthümliche Nitroverbindungen und in Oxalsäure. Auch Chlor, Brom und Jod zerstören meistens die Harze.

Die Anwendung der Harze ist eine sehr mannigfaltige. Einige sind wichtige Arzneimittel und gehören zu den officinellen Stoffen. Andere werden besonders zu Lacken, Firnissen, zur Darstellung der Harzseifen (indem sie mit Alkalien verbunden werden), zum Belegen der Trottoirs, Brücken und Dächer, zur Darstellung des Beleuchtungsgases u. s. w. benutzt.

Trotzdem dass die Zahl der in der Natur vorkommenden Harze eine ausserordentlich grosse ist, so können hier doch verhältnissmässig nur wenige speciell erwähnt werden, da uns die Kenntnisse über die meisten derselben noch zu sehr fehlen. Gewöhnlich sind nur die in dem Handel vorkommenden Rohstoffe, welche die Harze enthalten, etwas genauer bekannt und daher werden wir auch auf die wichtigsten derselben im Nachstehenden Rücksicht nehmen. Zu erwähnen ist hier nur noch, dass diese Rohstoffe oft verschieden benannt werden. Balsame nennt man sie, wenn ihr Harz in vielem ätherischen Oele gelöst ist, wenn sie flüssig sind; Weichharze heissen diejenigen, in denen, durch eine reichliche Beimengung von ätherischem Oele das Harz eine weiche Consistenz hat; Hartharze heissen diejenigen, welche wenig ätherisches Oel enthalten und daher ziemlich hart und spröde sind; Schleimharze nennt man endlich diejenigen, welche reich an Gummi sind und gewöhnlich durch Eintrocknen des Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen werden.

Wir theilen die Harze in folgende drei Gruppen ein:

A. Gruppe der gewöhnlichen Harze.

B. Gruppe der fossilen Harze.

C. Gruppe der Kautschuck-Körper.

A. Gruppe der gewöhnlichen Harze.

Als gewöhnliche Harze bezeichnen wir diejenigen, welche in den jetzt lebenden Pflanzen aufgefunden werden. Von diesen sind folgende erwähnenswerth:

1. Drachenblut-Harz	= $C^{40}H^{21}O^{8}$	21. Sarcocolla-Harz	= $C^{40}H^{32}O^{14}$
2. Benzoë-Harz . .	= $C^{40}H^{22}O^{8}$	22. Elemi-Harz . .	= $C^{40}H^{33}O$
3. Gummigutt-Harz	= $C^{40}H^{23}O^{9}$	23. Anime-Harz . .	= $C^{40}H^{33}O$
4. Gummilack-Harz	= ?	24. Arbol-a-brea-Hz.	= $C^{40}H^{33}O$
5. Guajac-Harz . .	= $C^{40}H^{23}O^{10}$	25. Palmwachs-Harz	= $C^{40}H^{33}O$
6. Ammoniacum-Hz.	= $C^{40}H^{25}O^{9}$	26. Birken-Harz . .	= $C^{40}H^{33}O^{3}$
7. Opoponax-Harz	= $C^{40}H^{25}O^{14}$	27. Ladanum-Harz .	= $C^{40}H^{33}O^{7}$
8. Galbanum-Harz	= $C^{40}H^{27}O^{7}$	28. Scammonium-Hz.	= $C^{40}H^{33}O^{8}$
9. Asa foetida-Harz	= $C^{40}H^{27}O^{10}$	29. Pasto-Harz . . .	= $C^{40}H^{33}O^{8}$
10. Sagapenum-Harz	= $C^{46}H^{29}O^{9}$	30. Maynas-Harz . .	= $C^{42}H^{27}O^{12}$
11. Terpentin-Harze	= $C^{40}H^{30}O^{4}$	31. Calophyllum-Harz	= $C^{42}H^{27}O^{12}$
12. Copaiva-Harz .	= $C^{40}H^{30}O^{4}$	32. Masopin-Harz . .	= $C^{44}H^{36}O^{2}$
13. Dammara-Harz .	= $C^{40}H^{30}O^{6}$	33. Myrrhe-Harz . .	= $C^{48}H^{32}O^{8}$
14. Mastix-Harz . .	= $C^{40}H^{31}O^{2}$	34. Myroxocarpin .	= $C^{48}H^{35}O^{6}$
15. Bdellium-Harz .	= $C^{40}H^{31}O^{5}$	35. Perubalsam-Harz	= ?
16. Sandarak-Harz .	= $C^{40}H^{31}O^{6}$	36. Tolubalsam-Harz	= $C^{36}H^{19}O^{8}$
17. Euphorbium-Harz	= $C^{40}H^{31}O^{6}$	37. Storax-Harz . .	= ?
18. Kuhbaum-Harz .	= $C^{40}H^{32}O^{2}$	38. Anthiar-Harz . .	= $C^{48}H^{37}O^{3}$
19. Olibanum-Harz .	= $C^{40}H^{32}O^{4}$	39. Jalappa-Harz . .	= $C^{72}H^{60}O^{36}$
20. Copal-Harz . . .	= $C^{40}H^{32}O^{5}$		

Obschon die Richtigkeit der hier für die erwähnten Harze mitgetheilten Formeln noch nicht verbürgt werden kann, so scheint doch so viel daraus hervorzugehen, dass die Harze in ihrer Zusammensetzung etwas Uebereinstimmendes zeigen, indem sie meistens 40 Aequivalente Kohlenstoff mit wechselnden Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff verbunden enthalten. — Auch in ihrem Vorkommen zeigen sie, wie aus der Einzelbeschreibung derselben hervorgehen wird, viele interessante Analogien, indem besonders die Pflanzen gewisser Pflanzenfamilien, wie der *Coniferen*, *Umbelliferen*, *Euphorbiaceen* etc., durch einen Harzreichthum ausgezeichnet sind und indem nah mit einander verwandte Pflanzen auch ähnlich oder gleich zusammengesetzte Harze enthalten. Alle diese Verhältnisse werden sich erst dann genauer einsehen lassen, wenn diese vernachlässigte Körpergruppe genauer studirt sein wird.

1. **Drachenblut** = $C^{40}H^{21}O^{8}$.

Das Drachenblut, *Sanguis Draconis* stammt von verschiedenen Pflanzen, besonders von *Calamus Draco,* einer in Ostindien lebenden Palme, deren Früchte es als dünner Ueberzug bedeckt, ferner von *Dracaeno Draco* und *Pterocarpus Draco,* bei welchen Bäumen es aus in die Rinde derselben gemachten Einschnitten hervorquillt. Besonders ist *Dracaeno Draco* der Stammbaum dieses Harzes, er wird daher auch Drachenblutbaum genannt.

Das Drachenblut ist in Masse lebhaft rothbraun, schwach glänzend, spröde und leicht pulverisirbar, geruch- und geschmacklos. In der Wärme wird es weich und schmilzt. Es ist in Wasser nicht, dagegen leicht in Weingeist, schwieriger in Aether löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Metalloxydsalze mit rother Farbe gefällt. Es brennt mit lebhafter russender Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. In Alkalien ist es mit violetter Farbe auflöslich. — Nach *Herberger* besteht es aus 90,7 % wirklichem Harz, 3,0 % Benzoësäure, 2,0 % Wachssubstanz und Spuren von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalk. — Wird es einer trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich besonders Dracyl (siehe S. 256) und Draconyl (siehe S. 263).

2. **Benzoë-Harz** = $C^{40}H^{22}O^{8}$ nach *Kopp*.

Das Benzoëharz fliesst aus Einschnitten, welche in die Stämme des, besonders auf Sumatra und Java wachsenden Benzoëbaumes, *Benzoïn officinale* gemacht werden, und erhärtet dann an der Luft. Es besitzt einen lieblich balsamischen Geruch und besteht theils aus einzelnen, theils aus, zu einer mandelsteinartigen Masse vereinigten, braunen und weissen Körnern. Es ist aus mehreren Harzen, einem ätherischen Oele und Benzoësäure zusammengesetzt und kann von der letzteren durch Digestion mit Kalkmilch getrennt werden. Es löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Kali und grösstentheils auch in kohlensaurem Natron. Es soll mindestens drei verschiedene Harze enthalten:

Das *a-Harz* = $C^{30}H^{20}O^{5}$ löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 180°

Das *b-Harz* = $C^{70}H^{42}O^{14}$ löst sich in Alkohol, doch nicht in kohlensaurem Natron.

Das *c-Harz* = $C^{40}H^{22}O^{9}$ ist bläulich, in Aether und kohlensaurem Natron unlöslich.

Das Benzoëharz schmilzt bei 95° und entwickelt dann die stechenden Dämpfe der Benzoësäure. — Ein mit dem Benzoëharze ähnliches Harz fliesst aus dem Stamme des in Neu-Holland wachsenden, in die Familie der *Liliaceen* gehörenden Baumes *Xanthorrhoea hastilis* und kommt als gelbes Gummi von Botani Bay in den Handel. Es ist dunkelgelb, spröde, riecht aromatisch, brennt mit russender Flamme und enthält neben dem Harze Benzoësäure und Zimmetsäure.

3. **Gummigutt** $= C^{40}H^{23}O^{9}$.

Das Gummiguttharz, *Cambogium* stammt wahrscheinlich von verschiedenen *Garcinia*-Arten, besonders von *Garcinia Cochinchinensis* und ist der aus diesen Pflanzen gewonnene eingetrocknete Milchsaft. Es ist schön braungelb gefärbt, mit einem gelben Pulver bestäubt, auf frischen Bruchflächen glasglänzend, sehr spröde und von muscheligem Bruch. Es riecht schwach, besonders beim Erwärmen eigenthümlich, schmeckt kratzend und bewirkt innerlich genossen heftiges Erbrechen, Diarrhoe, Leibschmerzen u. s. w. Beim Kauen färbt es den Speichel schön gelb. In Wasser löst es sich zu einer gelben Milch, in Alkohol zu einer klaren dunkel goldgelben Flüssigkeit, in Alkalien mit intensiv rother Farbe auf. In der Wärme schmilzt es, zersetzt sich und brennt mit russender Flamme. Es besteht aus 65 bis 75 Procent wirklichem Harz, 18 bis 27 Proc. Gummi, etwas Stärkemehl und Aschenbestandtheilen.

Das reine Harz wird erhalten, wenn man das Gummigutt mit Aether auszieht und die gelbe ätherische Lösung verdunstet. Es ist hart, brüchig, geruch- und geschmacklos, in Wasser nicht, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Im pulverförmigen Zustande ist es schön gelb. Seine weingeistige Lösnng reagirt sauer. Das Harz kann mit den Alkalien und Metalloxyden verschiedene gelb, rothbraun oder braun gefärbte Salze bilden. Durch Salpetersäure wird es in Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure umgewandelt.

4. **Gummilack, Schellack** = ?

Das Gummilack stammt von der sogenannten Lack-Schildlaus, *Coccus Lacca*, einem kleinen Insect, welches besonders in der Gegend des Ganges in grosser Menge auf verschiedenen Bäumen, auf *Ficus religiosa*, *Ficus indica*, *Aleurites laccifera* und anderen mehr, lebt und mit den Zweigen, auf denen es sitzt, im Februar und August gesammelt wird. Die

Lack-Schildlaus setzt sich nämlich im Januar an den saftigen Enden der jungen Zweige der Bäume fest, überzieht sich allmälig mit einer klebrigen Flüssigkeit, welche zuletzt zu einer, dieselbe umgebenden Zelle erhärtet und dann den sogenannten Schellack darstellt. Der rohe Schellack, Stocklack genannt, ist eine rothe, fast durchsichtige, den Speichel beim Kauen schön roth (von Carminsäure siehe S. 316) färbende, schwach bitterlich schmeckende, nicht flüchtige Masse. Wird der Stocklack mit Wasser ausgekocht, so nimmt dieses den rothen Farbstoff auf, der dann durch Alaun und Kali gefällt und als Lacc-Lacc (siehe S. 317) verkauft wird. In dem Wasser ungelöst bleibt aber der eigentliche Schellack, der erst getrocknet, in wollenen Beuteln über Kohlenfeuer geschmolzen, durchgepresst und dann auf Pisangblätter ausgebreitet wird. Der Schellack kommt gewöhnlich in durchsichtigen, dünnen, hellfarbigen, kleinen, in Wasser nicht, in Alkohol, Salzsäure und Essigsäure leicht, in Aether theilweise löslichen, leicht schmelzbaren und dann zu zähen Fäden ausziehbaren Plättchen in den Handel. Er besteht wahrscheinlich aus mehreren, zur Zeit aber noch nicht analysirten Harzen. Er besitzt eine vielseitige Anwendung, besonders zur Fabrikation des Siegellacks (48 Thle. Schellack, 12 Thle. venezianischer Terpentin und 1 Thl. peruvianischer Balsam werden zusammengeschmolzen und mit 36 Theilen Zinnober innig vermengt), ferner als Kitt für Porzellan u. s. w.

5. **Guajac-Harz** = $C^{40}H^{23}O^{10}$.

Das Guajac-Harz (siehe S. 275) fliesst aus, in den Stamm von *Guajacum officinale* gemachten Einschnitten und kann auch durch Ausziehen des Guajac-Holzes mit Alkohol erhalten werden. Es besteht wahrscheinlich aus verschiedenen Harzen.

6. **Ammoniacum, Ammoniak-Gummi** = $C^{40}H^{25}O^{9}$.

Das Ammoniacum stammt wahrscheinlich von verschiedenen baumartigen Doldengewächsen Egyptens und Persiens und ist der erhärtete freiwillig ausfliessende Saft dieser Pflanzen. Es kommt entweder in rundlichen, erbsen- bis wallnussgrossen, spröden, gelblichweissen, fettglänzenden, stark riechenden, unangenehm scharf schmeckenden Körnern oder in eckigen, unregelmässigen, mit vielen andern Körpern verunreinigten Kuchen in den Handel. Es besteht aus einem ätherischen Oele und einem farblosen Harze.

7. **Opoponax, Ponaxgummi** $= C^{40}H^{25}O^{14}$.

Das Opoponax stammt von der im südlichen Europa wachsenden, der Familie der *Umbelliferen* angehörenden *Opoponax Chironium* und ist der an der Luft erhärtete Milchsaft, der aus den in die Wurzel gemachten Einschnitten ausfliesst. Es kömmt theils in Körnern, theils in Kuchen in den Handel, ist gelblich bis braun gefärbt, spröde, leicht entzündlich und brennt mit nicht sehr russender Flamme, riecht schwach gewürzhaft, schmeckt bitterlich aromatisch, schmilzt unvollständig und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es enthält ausser dem reinen Harze $= C^{40}H^{25}O^{14}$ ein ätherisches Oel, etwas Wachs und Gummi.

8. **Galbanum** $= C^{40}H^{27}O^{7}$.

Ist der eingetrocknete Milchsaft von *Galbanum officinale,* einem in der Levante wachsenden, der Familie der *Umbelliferen* angehörenden Baume. Es ist weisslich-gelb bis röthlich, wachsartig, etwas glänzend, von eigenthümlich unangenehm balsamischem Geruch und scharfem bitterem Geschmack. Es enthält ausser dem reinen Harze $= C^{40}H^{27}O^{7}$ noch ätherisches Oel, Gummi und Pflanzenschleim.

9. **Asa foetida-Harz** $= C^{40}H^{27}O^{10}$.

Aus der oft armdick werdenden Wurzel der auf den Gebirgen Persiens wachsenden, in die Familie der *Umbelliferen* gehörenden *Ferula Asa foetida* und *Ferula persica* fliesst nach gemachten Einschnitten ein dicker gelber Milchsaft aus, welcher, an der Sonne getrocknet, hart wird und dann unter dem Namen Asa foetida, Stinkasand, Teufelsdreck in den Handel gebracht wird. Die Asa foetida erscheint gewöhnlich als ein mandelartiges Conglomerat von braunen, gelben oder milchweissen zusammengebackenen Körnern; sie ist leicht brüchig, wachsglänzend, verändert beim Liegen an der Luft ihre Farbe, indem sie aus dem Gelbweissen ins Rosenfarbene, Violette und zuletzt ins Braunschwarze übergeht. Sie ist sehr leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender hoher Flamme. Ihr Geruch ist unangenehm balsamisch-knoblauchartig, ausserordentlich stark und durchdringend; ihr Geschmack ist widerlich harzig und bitter. In der Wärme wird sie weich und schmilzt. — Sie besteht aus einem eigenthümlichen schwefelhaltigen ätherischen Oele und aus dem Asa foetida-Harze; zugleich enthält sie etwas Gummi und Pflanzenschleim. In Alkohol ist sie mit blass-

gelber Farbe löslich und lässt man die alkoholische Lösung verdunsten, so bleibt das reine Harz = $C^{40}H^{27}O^{10}$ zurück. Dieses ist besonders ausgezeichnet dadurch, dass es sich am Lichte rasch roth färbt.

10. **Sagapenum-Harz** = $C^{40}H^{29}O^{9}$.

Das Sagapenum oder Serapin-Gummi des Handels stammt wahrscheinlich, wie die Asa foetida, von einer *Ferula* ab. Es erscheint in zusammenhängenden, weichen, leicht auseinanderlaufenden, klebrigen, zähen, schmutzig braunen, mit weissen Körnern untermischten Massen, riecht und schmeckt stinkend knoblauchartig, brennt mit heller russender Flamme und enthält ausser dem Harze zugleich noch ein schwefelhaltiges ätherisches Oel. Das Harz kann dem Sagepenum durch Alkohol entzogen werden.

11. **Terpentin-Harze** = $C^{40}H^{30}O^{4}$.

Unter dem Namen Terpentin, Terpenthin, *Terebinthina* kommen verschiedene, hauptsächlich von Nadelhölzern abstammende Gemenge von Harzen und ätherischen Oelen in den Handel. Die Terpenthinsorten sind gewöhnlich dickflüssig, zäher, riechen stark nach dem ätherischen Oele, welches sie enthalten. An der Luft werden sie allmälig, indem sie Sauerstoff aufnehmen, dicker. Bei der Destillation mit Wasser geht das ätherische Oel mit den Wasserdämpfen über, während das Harz, *Terebinthina cocta*, zurückbleibt. Lässt man das freiwillig ausfliessende gemeine Fichtenharz an der Luft eintrocknen, so verwandelt es sich in eine zähe farblose Masse, in das sogenannte weisse Harz, *Resina alba*. Wird dasselbe einige Zeit mit Wasser geschmolzen, bis es sich braun färbt, so erhält man das Colophonium oder Geigenharz. Schmilzt man dagegen das Harz öfters unter Wasserzusatz und lässt das Wasser verdunsten, so bildet sich endlich das Terpentin-Pech.

Man unterscheidet gewöhnlich folgende Sorten Terpentin:

a) **Gemeiner Terpentin, burgundisches Pech.** Dieser stammt von der gemeinen Fichte oder der Rothtanne, *Pinus Abies* und von der Kiefer oder Föhre, *Pinus sylvestris.* Zu seiner Gewinnung hackt man mit Beilen Löcher in die Stämme dieser Bäume, aus welchen er in untergestellte Gefässe abfliesst. Er wird dann zur Reinigung durch Körbe geleitet und erscheint als eine dicke, gelblichweisse, trübe, nach Terpentinöl riechende, scharf und harzig bitter schmeckende Flüssigkeit. Er brennt anfangs mit heller nicht russender, später mit dunkelgelber stark russender Flamme. — Der

gemeine Terpentin enthält ausser dem ätherischen Terpentinöle (siehe dieses) wahrscheinlich zwei mit deutlich sauren Eigenschaften begabte Harze, nämlich:

1. *Silvinsäure, Colophon* = $C^{40}H^{30}O^{4}$.

Die Silvinsäure gewinnt man durch Fällen einer weingeistigen Auflösung von Colophonium mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Der gebildete Niederschlag wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das silvinsaure Kupferoxyd auflöst. Die erhaltene Lösung wird hierauf erst mit etwas Schwefelsäure, nachher mit Wasser versetzt, wodurch die Silvinsäure gefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie vollständig gereinigt. — Die reine Silvinsäure erscheint in farblosen rhombischen Prismen oder krystallinischen Blättchen. Sie ist nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmilzt bei 140° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, durchsichtigen, glasartigen Masse. Die Silvinsäure ist eine ziemlich starke Säure, sie vereinigt sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht löslichen Salzen, den sogenannten Harzseifen. Mit den übrigen Metalloxyden bildet sie in Wasser nicht lösliche schmelzbare Salze.

Wird die Silvinsäure etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt, so verwandelt sie sich in eine braune Substanz, die sogenannte **Colopholsäure.** Bei der trockenen Destillation wird sie vollständig zersetzt (siehe Producte der trockenen Destillation). — Lässt man eine weingeistige Lösung von Silvinsäure an der Luft freiwillig verdunsten, so nimmt sie Sauerstoff auf und verwandelt sich in die **Oxysilvinsäure** = $C^{40}H^{29}O^{7}$, deren Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Sie soll weiss, spröde und nicht krystallinisch sein. — Wird die Silvinsäure mit Salpetersäure gekocht, so geht sie in Terpentinsäure (siehe Terpentinöl) und in Oxalsäure über.

2. *Pininsäure* = $C^{40}H^{30}O^{4}$.

Die sogenannte Pininsäure ist wahrscheinlich identisch mit der Silvinsäure. Sie soll an Kupferoxyd gebunden zurückbleiben, wenn man den durch essigsaures Kupferoxyd in der Colophoniumlösung (siehe oben) erhaltenen Niederschlag mit Alkohol behandelt, und wird dann aus dieser Verbindung durch Salzsäure abgeschieden. Sie ist in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen löslich, kann aber nicht krystallisiren.

b) **Französischer Terpentin, Terpentin von Bordeaux.** Dieser stammt hauptsächlich von der sogenannten Strandfichte, *Pinus Pinaster.* Er ist dickflüssig, undurchsichtig, krümlich und von unangenehmem Geruch und Geschmack. Mit Magnesia wird er fest und auch an der Luft erhärtet er sehr rasch und kommt in diesem erhärteten Zustande unter dem Namen Galipot in den Handel. Der französische Terpentin oder Galipot soll ausser dem ätherischen Oele ein von der Silvinsäure verschiedenes, ebenfalls saures Harz enthalten, die

Pimarsäure = $C^{40}H^{30}O^{4}$.

Diese wird aus dem gepulverten Galipot dargestellt durch Ausziehen mit kaltem Weingeist und Auflösen des Rückstandes in ko-

chendem Alkohol. Beim Verdunsten der erhaltenen Lösung krystallisirt die Pimarsäure als undeutlich krystallinische weisse Masse. Sie ist nicht in Wasser, nur in der Siedhitze leicht in Alkohol, dagegen schon in der Kälte in Aether löslich. Sie wird schon bei niedriger Temperatur weich und schmilzt bei 125° zu einem Syrup, der erst bei 68° wieder vollkommen hart wird. Mit den Basen vereinigt sie sich wie die Silvinsäure.

Wird die Pimarsäure einige Zeit im Schmelzen erhalten, so scheint dieselbe in einen neuen mit derselben isomeren, jedoch in Alkohol viel leichter löslichen Körper überzugehen. — Schon bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verändert sie sich, wird undurchsichtig, spröde und gelb und kann aus der weingeistigen Lösung dann nicht mehr krystallinisch erhalten werden. In diesem Zustande nennt man sie **amorphe Pimarsäure.** — Löst man Pimarsäure bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser einen grauröthlichen flockigen Körper, **Pimarsäurehydrat** = $C^{40}H^{31}O^{5}$ niederschlägt. Destillirt man die Pimarsäure im luftleeren Raume, so geht sie bei der Destillation grösstentheils in die mit ihr isomere **Pyropimarsäure** = $C^{40}H^{30}O^{4}$ über. Diese ist farblos, krystallinisch, durchsichtig, schmilzt bei 125° und unterscheidet sich von der Pimarsäure dadurch, dass, wenn man ihre verdünnte kochende weingeistige Lösung mit einer verdünnten weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd (PbO, AcO^{3}) versetzt, sogleich kein Niederschlag entsteht, sondern dass, sich erst nach einiger Zeit feine nadelförmige Krystalle von pyropimarsaurem Bleioxyd absetzen. Das pimarsaure Bleioxyd ist dagegen unkrystallinisch, weiss und schmilzt beim Erwärmen wie ein Harz. Es fällt beim Vermischen einer kochenden weingeistigen Lösung von Pimarsäure mit essigsaurem Bleioxyd sogleich nieder. — Kocht man Pimarsäure einige Zeit mit Salpetersäure, so wird sie in eine feste gelbe harzige Kruste, die sogenannte **Azomarsäure** = $2HO + C^{20}H^{9}, NO^{4}, O^{2}$ umgewandelt. Diese ist nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich beim Erwärmen ohne Verpuffung.

c) **Strassburger Terpentin, Weisstannenterpentin.** Dieser stammt von der Tanne, *Abies pectinata.* Er ist durchsichtig, weisslich, gelb bis braun, ziemlich dickflüssig und zäh, riecht angenehm und stark und schmeckt vorherrschend bitter. — Der Strassburger Terpentin soll ausser dem ätherischen Oele eine geruchlose, geschmacklose, krystallisirbare Substanz, das Abietin und ein saures krystallisirbares Harz, die Abietinsäure enthalten.

d) **Venetianischer Terpentin, Lärchenterpentin** stammt von *Larix europaea.* Er ist dickflüssig, weisslich oder blassgelb, sehr klar und durchsichtig, riecht nicht unangenehm balsamisch, schmeckt etwas scharf und bitter. — Er enthält neben einem ätherischen Oele wahrscheinlich als Hauptbestandtheil die Silvinsäure.

e) **Canadischer Terpentin, Canadischer Balsam** stammt von *Abies balsamea* und *Abies canadensis* und kommt aus Nordamerik

gemeine Terpentin enthält ausser dem ätherischen Terpentinöle (siehe dieses) wahrscheinlich zwei mit deutlich sauren Eigenschaften begabte Harze, nämlich:

1. *Silvinsäure, Colophon* $= C^{40}H^{30}O^{4}$.

Die Silvinsäure gewinnt man durch Fällen einer weingeistigen Auflösung von Colophonium mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Der gebildete Niederschlag wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das silvinsaure Kupferoxyd auflöst. Die erhaltene Lösung wird hierauf erst mit etwas Schwefelsäure, nachher mit Wasser versetzt, wodurch die Silvinsäure gefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie vollständig gereinigt. — Die reine Silvinsäure erscheint in farblosen rhombischen Prismen oder krystallinischen Blättchen. Sie ist nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmilzt bei 140° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, durchsichtigen, glasartigen Masse. Die Silvinsäure ist eine ziemlich starke Säure, sie vereinigt sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht löslichen Salzen, den sogenannten Harzseifen. Mit den übrigen Metalloxyden bildet sie in Wasser nicht lösliche schmelzbare Salze.

Wird die Silvinsäure etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt, so verwandelt sie sich in eine braune Substanz, die sogenannte **Colopholsäure.** Bei der trockenen Destillation wird sie vollständig zersetzt (siehe Producte der trockenen Destillation). — Lässt man eine weingeistige Lösung von Silvinsäure an der Luft freiwillig verdunsten, so nimmt sie Sauerstoff auf und verwandelt sich in die **Oxysilvinsäure** $= C^{40}H^{29}O^{7}$, deren Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Sie soll weiss, spröde und nicht krystallinisch sein. — Wird die Silvinsäure mit Salpetersäure gekocht, so geht sie in Terpentinsäure (siehe Terpentinöl) und in Oxalsäure über.

2. *Pininsäure* $= C^{40}H^{30}O^{4}$.

Die sogenannte Pininsäure ist wahrscheinlich identisch mit der Silvinsäure. Sie soll an Kupferoxyd gebunden zurückbleiben, wenn man den durch essigsaures Kupferoxyd in der Colophoniumlösung (siehe oben) erhaltenen Niederschlag mit Alkohol behandelt, und wird dann aus dieser Verbindung durch Salzsäure abgeschieden. Sie ist in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen löslich, kann aber nicht krystallisiren.

b) **Französischer Terpentin, Terpentin von Bordeaux.** Dieser stammt hauptsächlich von der sogenannten Strandfichte, *Pinus Pinaster*. Er ist dickflüssig, undurchsichtig, krümlich und von unangenehmem Geruch und Geschmack. Mit Magnesia wird er fest und auch an der Luft erhärtet er sehr rasch und kommt in diesem erhärteten Zustande unter dem Namen Galipot in den Handel. Der französische Terpentin oder Galipot soll ausser dem ätherischen Oele ein von der Silvinsäure verschiedenes, ebenfalls saures Harz enthalten, die

Pimarsäure $= C^{40}H^{30}O^{4}$.

Diese wird aus dem gepulverten Galipot dargestellt durch Ausziehen mit kaltem Weingeist und Auflösen des Rückstandes in ko-

chendem Alkohol. Beim Verdunsten der erhaltenen Lösung krystallisirt die Pimarsäure als undeutlich krystallinische weisse Masse. Sie ist nicht in Wasser, nur in der Siedhitze leicht in Alkohol, dagegen schon in der Kälte in Aether löslich. Sie wird schon bei niedriger Temperatur weich und schmilzt bei 125° zu einem Syrup, der erst bei 68° wieder vollkommen hart wird. Mit den Basen vereinigt sie sich wie die Silvinsäure.

Wird die Pimarsäure einige Zeit im Schmelzen erhalten, so scheint dieselbe in einen neuen mit derselben isomeren, jedoch in Alkohol viel leichter löslichen Körper überzugehen. — Schon bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verändert sie sich, wird undurchsichtig, spröde und gelb und kann aus der weingeistigen Lösung dann nicht mehr krystallinisch erhalten werden. In diesem Zustande nennt man sie **amorphe Pimarsäure.** — Löst man Pimarsäure bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser einen grauröthlichen flockigen Körper, **Pimarsäurehydrat** = $C^{40}H^{31}O^{5}$ niederschlägt. Destillirt man die Pimarsäure im luftleeren Raume, so geht sie bei der Destillation grösstentheils in die mit ihr isomere **Pyropimarsäure** = $C^{40}H^{30}O^{4}$ über. Diese ist farblos, krystallinisch, durchsichtig, schmilzt bei 125° und unterscheidet sich von der Pimarsäure dadurch, dass, wenn man ihre verdünnte kochende weingeistige Lösung mit einer verdünnten weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd (PbO, AcO^{3}) versetzt, sogleich kein Niederschlag entsteht, sondern dass sich erst nach einiger Zeit feine nadelförmige Krystalle von pyropimarsaurem Bleioxyd absetzen. Das pimarsaure Bleioxyd ist dagegen unkrystallinisch, weiss und schmilzt beim Erwärmen wie ein Harz. Es fällt beim Vermischen einer kochenden weingeistigen Lösung von Pimarsäure mit essigsaurem Bleioxyd sogleich nieder. — Kocht man Pimarsäure einige Zeit mit Salpetersäure, so wird sie in eine feste gelbe harzige Kruste, die sogenannte **Azomarsäure** = $2HO + C^{20}H^{9}, NO^{4}, O^{2}$ umgewandelt. Diese ist nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich beim Erwärmen ohne Verpuffung.

c) **Strassburger Terpentin, Weisstannenterpentin.** Dieser stammt von der Tanne, *Abies pectinata.* Er ist durchsichtig, weisslich, gelb bis braun, ziemlich dickflüssig und zäh, riecht angenehm und stark und schmeckt vorherrschend bitter. — Der Strassburger Terpentin soll ausser dem ätherischen Oele eine geruchlose, geschmacklose, krystallisirbare Substanz, das Abietin und ein saures krystallisirbares Harz, die Abietinsäure enthalten.

d) **Venetianischer Terpentin, Lärchenterpentin** stammt von *Larix europaea.* Er ist dickflüssig, weisslich oder blassgelb, sehr klar und durchsichtig, riecht nicht unangenehm balsamisch, schmeckt etwas scharf und bitter. — Er enthält neben einem ätherischen Oele wahrscheinlich als Hauptbestandtheil die Silvinsäure.

e) **Canadischer Terpentin, Canadischer Balsam** stammt von *Abies balsamea* und *Abies canadensis* und kommt aus Nordamerik

in den Handel. Er ist ziemlich dünnflüssig, grünlich oder blassgelb, ganz durchsichtig und hell, riecht angenehm balsamisch und schmeckt balsamisch und kratzend. Er enthält ätherische Oele und wahrscheinlich mehrere Harze.

f) **Syrischer Terpentin** stammt von *Pistacia Terebinthus*. Er ist sehr dickflüssig, beinahe fest, stets trübe und fast ganz undurchsichtig, grünlich-gelb, schwach nach Fenchel riechend und gewürzhaft, nicht bitter oder scharf schmeckend. In Aether ist er leicht, in Alkohol nur theilweise löslich. Seine Bestandtheile sind noch nicht ermittelt worden. Er ist der eigentliche Terpentin der Alten.

Die Terpentine dienen zu verschiedenen Zwecken, sowohl in der Medicin, als auch in der Technik.

12. Copaiva-Harz, Copaivasäure = $C^{40}H^{30}O^4$.

Das Copaiva-Harz findet sich neben ätherischem Oele in dem Copaivabalsam, weissen Perubalsam, welcher nach gemachten Einschnitten in die Stämme der verschiedenen, der Familie der *Leguminosen* angehörenden und besonders im tropischen Amerika wachsenden *Copaifera*-Arten in grosser Menge ausfliesst. Man unterscheidet gewöhnlich brasilianischen, welcher dünn, klar, hellfarbig, gewürzhaft riechend und anfangs ölig, später kratzend und scharf bitter schmeckend ist, und westindischen, welcher dicker, nicht so klar, goldgelb bis bräunlich, unangenehm riechend und schmeckend ist. — Der Copaivabalsam ist ein sehr wichtiges Arzneimittel; er wird aber oft mit Terpentin oder fetten Oelen verfälscht. Ein guter Balsam ist in 90procentigem Alkohol vollständig löslich und riecht beim Erwärmen nicht nach Terpentin. Schüttelt man 9 Theile Copaivabalsam mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 2 Theilen Wasser, so bildet er schon in der Kälte eine klare Seife, die in wenig Wasser und wässerigem Alkohol klar löslich ist. Enthielt dagegen der Balsam fette Oele beigemengt, so bildet sich keine klare Seife, oder die Lösung derselben setzt wenigstens sehr bald weisse Flocken ab.

Der Copaivabalsam scheint zwei verschiedene, ein krystallisirbares (die Copaivasäure) und ein indifferentes amorphes Harz zu enthalten. Die Copaivasäure erhält man rein, wenn man 9 Theile Copaivabalsam in zwei Theilen Aetzammoniak von 0,95 spec. Gew. durch starkes Schütteln auflöst und die erhaltene Lösung einige Zeit bei 10° ruhig stehen

lässt, wobei sich die Säure krystallinisch ausscheidet. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die Copaivasäure ist durch ihre grosse Fähigkeit zu krystallisiren besonders ausgezeichnet. Ihre Krystalle sind farblose, regelmässige, in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff leicht auflösliche, kurze, achtseitige Prismen. Sie reagirt sauer und kann mit den Basen leicht und meistens krystallinische Salze bilden.

13. **Dammara-Harz, Dammarsäure** $= C^{40}H^{30}O^{6}$.

Aus dem Stamme der in Neuseeland und auf den Gebirgen der Molukken wachsenden Dammarfichten *Agathis australis* und *Agathis loranthifolia* fliesst das sogenannte Dammarharz, auch *Dammar-puti* genannt, in sehr reichlicher Menge aus. Dieses ist dadurch ausgezeichnet, dass es rasch an der Luft erstarrt und dann im frischen Zustande schön weiss und durchsichtig ist, im Alter jedoch gelb wird. Es ist spröde, geruch- und geschmacklos, riecht auf glühende Kohlen gestreut wie Mastix und Fichtenharz; es ist leicht entzündlich und brennt mit heller Flamme. In Alkohol und Aether ist es nur theilweise löslich, dagegen löst es sich vollkommen in Terpentinöl und Leinöl und wird deshalb sehr häufig zur Darstellung von Firnissen und Lacken benutzt. Von dem ihm ähnlichen Copal- und Animeharz unterscheidet es sich leicht dadurch, dass es mit Weingeist befeuchtet eine trockene, nicht klebrig werdende Oberfläche behält. Das Dammarharz besteht hauptsächlich aus zwei verschiedenen Harzen, aus der sauer reagirenden Dammarsäure $= C^{40}H^{30}O^{6} + 2\,HO$ und aus dem indifferenten Dammaran $= C^{40}H^{31}O^{6}$. Die Dammarsäure ist auch in wässerigem Alkohol, das Dammaran nur in absolutem Alkohol löslich.

14. **Mastix, Mastich** $= C^{40}H^{31}O^{2}$ und $C^{40}H^{31}O^{4}$.

Der Mastix wird von dem im südlichen Europa, Nordafrika und Kleinasien wachsenden, der Familie der *Terebinthaceen* angehörenden Mastixbaume, *Pistatia Lentiscus* auf die Weise gewonnen, dass man im Monat Juli Einschnitte in die Rinde des Baumes macht und das aus diesen ausfliessende oder tröpfelnde Harz, wenn es eingetrocknet ist, im August sammelt und als Mastix, theils in auserlesenen, theils in sehr verunreinigten Körnern, sogenannten Thränen, in den Handel

bringt. Der Mastix ist hart, spröde, leicht pulverisirbar, auf dem Bruche glasglänzend, schwach balsamisch riechend und schmeckend. Auf glühende Kohlen geworfen, entwickelt er einen sehr angenehmen aromatischen Geruch. Beim Schmelzen phosphorescirt er. Er lässt sich leicht entzünden und brennt mit hellleuchtender russender Flamme. Er wird besonders zum Räuchern benutzt und enthält ein ätherisches Oel und wenigstens zwei verschiedene Harze. Beim Kauen zwischen den Zähnen wird er weich, doch bleibt er zusammenhängend und unterscheidet sich hierdurch von dem Sandarak, mit welchem er oft verfälscht wird. Bei 80° wird er weich und bei 110° schmilzt er unter Aufschäumen.

Das eine Harz des Mastichs ist in Alkohol sehr leicht löslich und besteht aus $C^{40}H^{31}O^{4}$. Das andere Harz, Masticin genannt, ist $= C^{40}H^{31}O^{2}$, es ist weich, zähe und durchsichtig und löst sich in Weingeist nur schwer auf.

15. **Bdellium, Maldacon** $= C^{40}H^{31}O^{5}$.

Das Bdellium ist ein Harzkörper, dessen Abstammung noch nicht bestimmt ermittelt werden konnte. Es besteht gewöhnlich aus gelben bis braunen, rundlichen, leicht pulverisirbaren, wachsglänzenden, schwach und eigenthümlich riechenden, balsamisch bitter schmeckenden, in der Wärme leicht weich werdenden Stücken, ist in Weingeist und Kalilauge mit gelber Farbe löslich und enthält, ausser wenigem ätherischem Oel und dem eigentlichen Bdellium-Harz, viel Gummi und Pflanzenschleim.

16. **Sandarak, Sandarach, Wachholderbeer-Harz** $= C^{40}H^{31}O^{6}$.

Der ächte Sandarak stammt von dem im nördlichen Afrika wachsenden Sandarakbaume, *Callitris quadrivialis,* aus dessen Rinde er ausschwitzt und dann erhärtet. Er besteht aus gelblich-weissen, kleinen, aussen bestäubten, durchscheinenden, beim Kauen zu einem feinen Pulver zerfallenden, nicht zusammenbackenden, geruchlosen, beim Erhitzen mastixähnlich riechenden, harzig schmeckenden Stückchen. Er ist leicht schmelzbar, in Alkohol vollständig löslich und dient besonders zur Darstellung von Firnissen und als Radirpulver. Indem man nämlich radirte Stellen mit dem Sandarakpulver bestreicht, kann man wieder darauf schreiben. Der Sandarak soll aus drei verschiedenen Harzen bestehen.

Der unächte Sandarak oder das Wachholderbeerharz stammt von mehreren *Juniperus*-Arten, besonders von *Juniperus communis* und hat einige Aehnlichkeit mit dem ächten Sandarak.

17. **Euphorbium, Euphorbium-Harz** = $C^{40}H^{31}O^{6}$.

Das Euphorbium ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer *Euphorbien*, besonders der *Euphorbia officinalis, Euphorbia antiquorum* und *Euphorbia canariensis*. Es besteht aus kleinen eckigen Stückchen, ist spröde, leicht pulverisirbar, gelblich-braun, geruchlos, verbreitet jedoch beim Erhitzen einen angenehmen Geruch. Es ist beim Kauen anfangs geschmacklos, später bewirkt es ein anhaltendes Brennen im Schlunde. Kommt sein Staub in die Nase, so erregt es heftiges schmerzhaftes Niesen. Bringt man das Euphorbium äusserlich auf die Haut, so zieht es Blasen. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Beim Erwärmen bläht es sich auf und schmilzt nur theilweise. Das Euphorbium enthält ungefähr 50 Procente Harz, ausserdem Kautschuck, Wachssubstanzen und äpfelsaure Alkalien. Es wurde besonders früher medicinisch angewandt. — Das Harz des Euphorbiums soll aus wenigstens drei verschiedenen Harzen, aus einem in Weingeist schwer löslichen amorphen, aus einem in Weingeist leicht löslichen = $C^{40}H^{31}O^{6}$ und aus einem nur in kochendem Weingeist löslichen krystallisirbaren, = $C^{45}H^{35}O^{4}$ (?) zusammengesetzten Harze bestehen.

18. **Kuhbaum-Harz** = $C^{40}H^{32}O^{2}$ und $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Der Kuhbaum, *Brosimum Galactodendron,* welcher der Familie der *Urticeen* angehört, lässt aus Einschnitten, die in die Rinde seines Stammes geführt werden, eine wohlschmeckende Milch in reichlicher Menge ausfliessen. Diese enthält besonders einige eigenthümliche, doch noch wenig untersuchte Harze = $C^{40}H^{32}O^{2}$ oder $C^{40}H^{32}O^{4}$, Pflanzeneiweiss, eine Wachssubstanz, welche gute Lichter liefert und Gummi nebst Zucker. — Wahrscheinlich stammt diese sogenannte Kuhbaummilch auch noch von anderen Bäumen.

19. **Olibanum, Weihrauch** = $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Ueber die Abstammung des Olibanums ist man noch zweifelhaft. Es wird wahrscheinlich von sehr verschiedenen Pflanzen, besonders von dem auf den Bergen Ostindiens

wachsenden Baume *Boswellia serrata*, vielleicht auch von einigen *Coniferen*, z. B. von *Juniperus thurifera* und anderen mehr gesammelt. — Das Olibanum erscheint in mehr oder weniger grossen, hell oder dunkel gefärbten, länglich-runden Stücken. Es ist trocken, wenig glänzend, leicht pulverisirbar, schmeckt beim Kauen aromatisch, schwach bitter und macht den Speichel milchig. Es riecht schwach, doch angenehm aromatisch. Wird es erwärmt, so tritt sein Geruch viel intensiver hervor, besonders wenn man es auf glühende Kohlen wirft. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit heller blauer, nach der Spitze röthlich werdender Flamme. Beim Erhitzen wird es weich, schmilzt nur unvollständig und zersetzt sich. Es enthält, ausser dem wirklichen Olibanum-Harze $= C^{40}H^{32}O^{4}$, ein citronähnlich riechendes ätherisches Oel und viel Gummi. — Der Weihrauch dient besonders zum Räuchern.

20. **Copal, Pancopal** $= C^{40}H^{32}O^{5}$.

Der Copal ist ein wichtiges Harz des Handels und stammt von sehr verschiedenen Pflanzen ab. Man unterscheidet den brasilianischen oder amerikanischen Copal: stammt von verschiedenen, der Familie der *Leguminosen* angehörenden *Hymenaea*-Arten, besonders von dem in Südamerika wachsenden Heuschreckenbaume, *Hymenaea Courbaril*, ist gelb, glasglänzend, durchscheinend, bildet grössere eckige Stücke, die oft mit einer rauhen runzeligen Schale überzogen sind, ist fest, spröde, riecht und schmeckt balsamisch; den westindischen Copal: besteht mehr aus breiten, länglichen, weingelben, mit einem rauhen Ueberzuge bedeckten, oder aus kleineren kugeligen, stark glänzenden, harten Stücken und besitzt einen sehr starken Glasglanz; den ostindischen oder afrikanischen Copal: ist am hellsten gefärbt, etwas weicher, riecht besonders beim Erwärmen sehr angenehm, schmeckt gewürzhaft, doch nicht bitter und besteht aus ziemlich grossen Stücken; und mehrere andere Sorten. Der Copal wird hauptsächlich zur Bereitung von Firnissen und Lacken, seltener zum Räuchern benutzt. — Der Copal wird in der Wärme weich und elastisch, schmilzt dann und entwickelt stets aromatisch riechende Dämpfe. Im frischen Zustande ist er in Weingeist und Terpentinöl schwer löslich. Lässt man ihn aber an der Luft liegen, so nimmt er Sauerstoff auf und löst sich dann viel leichter auf. Er soll aus mehreren

verschiedenen, theils in Alkohol löslichen, theils nicht löslichen, theils sauren, theils indifferenten Harzen bestehen. Das seine Hauptmasse ausmachende Harz $= C^{40}H^{32}O^{5}$ ist sauer, leicht schmelzbar und in absolutem Alkohol, Aether und Terpentinöl auflöslich.

21. **Sarcocolla-Harz** $= C^{40}H^{32}O^{14}$.

Das Sarcocolla-Harz ist ein Hauptbestandtheil des, im Handel als Sarcocolla, Sarkokolle, Fischleim oder Fleischleim vorkommenden, von mehreren am Cap der guten Hoffnung und in Aethiopien wachsenden Sträuchern, besonders von *Penaea Sarcocolla* abstammenden Harzes. Die Sarcocolla besteht aus kleinen, hirsekorngrossen, rundlichen, leicht zerreiblichen, weissgelb bis röthlichgelb gefärbten, geruchlosen, bitterlich schmeckenden, nur unvollkommen unter Aufblähen schmelzenden, leicht entzündlichen, mit heller Flamme verbrennenden, oft zusammengebackenen Körnern. Die Sarcocolla ist fast ganz in Wasser und Alkohol auflöslich und enthält viel Gummi und wahrscheinlich mehrere Harze.

22. **Elemi-Harz, Oelbaumharz, Amyrin** $= C^{40}H^{33}O$.

Das Elemiharz stammt von mehreren *Amyris*-Arten, besonders *Amyris Plumieri;* doch kommen Harze von sehr verschiedenen Pflanzen unter diesem Namen in den Handel. Das wirkliche Elemiharz besteht aus in kleinere Stücke zusammengebackenen, hellgelb bis grüngelb gefärbten, angenehm fenchelartig riechenden, balsamisch und scharf bitter schmeckenden Massen. Im frischen Zustande ist es oft weich und verbreitet besonders in der Wärme einen balsamischen Geruch; durch's Alter wird es aber fest, spröde und verliert viel von seinem Geruch. Es wird bei 80° weich, bei 100° dickflüssig, bei 120° schmilzt es vollkommen; es ist nicht in Wasser und nur theilweise in kaltem, dagegen ganz in kochendem Alkohol auflöslich. Das Elemiharz enthält ausser ätherischem Oele jedenfalls verschiedene Harze, von welchen einige in kaltem Alkohol auflöslich sind und sauer reagiren; ein anderes dagegen löst sich nur in kochendem Alkohol auf, ist indifferent und kann in kleinen nadelförmigen Krystallen $= C^{40}H^{33}O$ erhalten werden.

23. **Anime-Harz, Anime** $= C^{40}H^{33}O$.

Gewöhnlich wird als Stammpflanze des Animeharzes die *Hymenaea Courbaril* aufgeführt, doch liefert diese den Copal

und man kennt somit die Abstammung dieses Harzes noch nicht genau. Das Animeharz kommt besonders aus Ostindien und besteht aus kleinen, gelblichen, leicht brüchigen und zerreiblichen, besonders beim Erwärmen eigenthümlich fenchelartig riechenden Stückchen. Es schmilzt leicht beim Erwärmen und verflüchtigt sich fast ganz in weissen Dämpfen. Es wird zuweilen zum Räuchern benutzt. Das Animeharz enthält ausser ätherischem Oele hauptsächlich ein in kaltem Weingeist lösliches und ein nur in kochendem Weingeist lösliches krystallisirbares Harz.

24. **Arbol a brea-Harz** = $C^{40}H^{33}O$.

Das Arbol a brea-Harz stammt von einem auf den Philippinen wachsenden Baume, *Canarium album*, Theerbaum genannt. Es enthält, wie das Elemiharz, ein flüchtiges Oel und krystallisirbares Amyrin. Ausserdem soll es noch drei andere krystallisirbare Substanzen, Breïn, Bryoïdin und Breïdin enthalten.

25. **Palmwachs-Harz** = $C^{40}H^{33}O$.

Behandelt man Palmwachs mit kaltem Alkohol, so bleibt das Wachs grösstentheils zurück; dagegen erhält man beim Verdunsten der alkoholischen Lösung ein weisses krystallinisches Harz, welches etwas über 100° schmilzt.

26. **Birken-Harz, Betulin** = $C^{40}H^{33}O^3$.

Zieht man die Rinde der Birke, *Betula alba*, mit Weingeist aus, so erhält man beim Verdampfen der erhaltenen Lösung farblose, kleine, spiessige Krystalle, welche bei 200° schmelzen, sich leicht entzünden und mit weisser Flamme brennen. Beim Erwärmen entwickeln sie einen aromatischen Geruch; sie sind in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether, Terpentinöl und einigen fetten Oelen leicht auflöslich.

27. **Ladanum** = $C^{40}H^{33}O^7$.

Das Ladanum schwitzt in Tropfen an den Blättern und Aesten verschiedener Cisten, besonders *Cistus creticus*, *Cistus ladaniferus* und anderen aus und wird namentlich in Südeuropa gesammelt. Es ist dunkel rothbraun bis schwärzlich, riecht angenehm storaxartig, schmeckt balsamisch reizend, brennt mit hellleuchtender Flamme und ist in Alkohol fast ganz auflöslich. Es wird zuweilen zum Räuchern benutzt.

28. **Scammonium** = $C^{40}H^{33}O^8$.

Das Scammonium wird aus verschiedenen Pflanzen, welche theils der Familie der *Convolvulaceen*, der *Apocyneen*, theils

der *Asclepiadeen* angehören. Es stammt hauptsächlich von *Convolvulus Scammonia, Cynanchum monspeliacum* und *Secamone Alpini* und besitzt je nach seiner Abstammung ein verschiedenes Ansehen und verschiedene Eigenschaften. Im Allgemeinen hat es eine grauweisse Farbe, einen schwärzlichgrauen glänzenden Bruch, einen starken Geruch und einen ekelhaft bittern Geschmack. Es löst sich theilweise in Alkohol mit blassgelber Farbe und enthält neben dem eigenthümlichen, harten, brüchigen Harze = $C^{40}H^{33}O^{8}$ besonders noch Gummi.

29. **Pasto-Harz** = $C^{40}H^{33}O^{8}$.

Das Pastoharz ist seiner Abstammung nach noch unbekannt. Es ist geruch- und geschmacklos und brennt mit russender Flamme.

30. **Maynas-Harz** = $C^{14}H^{9}O^{4}$ = $C^{42}H^{27}O^{12}$.

Ist seiner Abstammung nach ebenfalls noch unbekannt, kömmt aus Amerika und kann in farblosen kleinen Krystallen erhalten werden.

31. **Calophyllum-Harz** = $C^{14}H^{9}O^{4}$ = $C^{42}H^{27}O^{12}$.

Dieses Harz soll von *Calophyllum Calaba* abstammen. Es krystallisirt in gelben durchsichtigen Prismen. — Mit diesem identisch ist wahrscheinlich das von *Calophyllum inophyllum* abstammende Takamahak.

32. **Masopin** = $C^{22}H^{18}O$ = $C^{44}H^{36}O^{2}$.

Das Masopin soll von einem in Mexiko wachsenden Baume abstammen. Es krystallisirt in geruch- und geschmacklosen, weissen, leicht pulverisirbaren, seidenglänzenden Nadeln.

33. **Myrrhe, Smyrnengummi** = $C^{48}H^{32}O^{8}$.

Die Myrrhe stammt wahrscheinlich von mehreren Arten von *Balsamodendron*. Sie besteht aus unregelmässigen, eckigen, verschieden grossen, aus einzelnen Tropfen zusammengesetzten, braungelben bis röthlichbraunen, eigenthümlich balsamisch riechenden, gewürzhaft und stark bitter schmeckenden, leicht entzündlichen und mit heller Flamme brennenden Stücken. Sie ist nur theilweise schmelzbar beim Erwärmen, bläht sich dann sehr stark auf und verbreitet einen kräftigen Wohlgeruch. — Sie enthält ausser vielem Harze ein ätherisches Oel und Gummi. — Das reine Myrrhenharz = $C^{48}H^{32}O^{8}$ ist spröde, durchsichtig, rothbraun, geruch- und geschmacklos, es schmilzt bei 90—95° und entwickelt

in höherer Temperatur weisse, nach Myrrhe riechende Dämpfe. In Alkohol und Aether ist es vollständig auflöslich.

34. **Myroxocarpin** $= C^{48}H^{35}O^{6}$.

Das Myroxocarpin wurde von *Stenhouse* in dem sogenannten weissen Balsam von Sonsonate gefunden und wird aus diesem rein dargestellt durch Digeriren mit Alkohol und durch ruhiges Stehenlassen der alkoholischen Lösung. Es krystallisirt dann aus derselben in grossen, weissen, rhombischen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, neutral reagirenden, geschmacklosen, bei 115° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden Krystallen.

35. **Perubalsam.**

Der Perubalsam stammt von dem in Peru und Mexiko wachsenden, der Familie der *Papilionaceen* angehörenden Balsambaume, *Myroxylon peruiferum*. Gewöhnlich unterscheidet man: a) Den weissen Perubalsam, welcher freiwillig aus dem Stamme des Baumes ausfliessen soll. Dieser ist leicht flüssig, gelblich-weiss, trocknet an der Luft bald ein, riecht sehr angenehm vanilleartig, schmeckt gewürzhaft und bitterlich scharf und lässt sich leicht entzünden. Zuweilen kommt er in schon getrocknetem Zustande als Opobalsam oder weisser indischer Balsam in den Handel. b) Den schwarzen oder gemeinen Perubalsam, welcher durch Auskochen der Rinde des Stammes und der Aeste des Balsambaumes mit Wasser gewonnen werden soll. Dieser ist dickflüssig, braunschwarz, in dünnen Schichten durchsichtig, in grösseren Mengen undurchsichtig. Er verbreitet, besonders wenn man ihn auf glühende Kohlen giesst, einen sehr angenehmen Vanille- und Benzoëgeruch; sein Geschmack ist mild, nicht kratzend. Der Perubalsam ist nicht klebrig, löst sich in Alkohol nicht vollständig auf und enthält etwas ätherisches Oel, Zimmtsäure (siehe S. 262), Benzoësäure (siehe S. 231), Cinnameïn (siehe S. 266), Styracin (siehe S. 266) und einige, jedoch noch nicht genau bekannte Harze.

36. **Tolubalsam.**

Der Tolubalsam stammt von *Myroxylon Toluifera* und fliesst als zähe Flüssigkeit aus den in die Rinde des Baumes gemachten Einschnitten. Wahrscheinlich sind der Peru- und der Tolubalsam ziemlich identische Producte und ihre Ver-

schiedenheit hängt nur von ihrer verschiedenen Gewinnungsweise ab. Der Tolubalsam ist eine zähe, gelblichbraune, durchscheinende, durch das Liegen an der Luft und in der Kälte erhärtende, sehr angenehm vanilleartig riechende, balsamisch bitter schmeckende, leicht entzündliche und mit stark russender Flamme, unter Verbreitung eines lieblichen Wohlgeruches brennende Flüssigkeit. Er enthält nach *Kopp* wenig Tolen, freie Zimmtsäure (siehe S. 262), doch keine Benzoësäure, ferner als Grundbestandtheil ein in Alkohol leicht lösliches Harz = $C^{36}H^{19}O^{8}$. Dieses ist glänzend, braun, durchsichtig, in der Kälte brüchig, schon bei 15° klebt es zusammen, bei 60° schmilzt es. Es ist auch in Aether löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure purpurroth gefärbt; in kaustischem Kali gelöst, oxydirt es sich leicht an der Luft und geht dann in ein in Alkohol schwer lösliches Harz = $C^{36}H^{20}O^{10}$ über, welches sich auch schon in kleiner Menge im Perubalsam fertig gebildet vorfindet. Dieses ist bräunlich-gelb, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst über 100°, wird von Aether nicht, von Schwefelsäure mit rothbrauner, in feuchter Luft violett werdender Farbe gelöst; in Kali löst es sich mit brauner Farbe auf.

37. **Storax, Styrax.**

Der Storax ist wie der Peru- und Tolubalsam aus sehr verschiedenen Substanzen zusammengesetzt, enthält jedoch ebenfalls Harze als Grundbestandtheile. Der gewöhnliche Storax stammt von dem in Kleinasien und Arabien wachsenden Storaxbaume, *Styrax officinalis;* er fliesst aus Einschnitten, die man in den Stamm oder die Aeste des Baumes führt, aus und erhärtet an der Luft. Er besteht aus mehr oder weniger grossen, rundlichen oder unregelmässigen, weisslich bis dunkelbraun gefärbten, angenehm vanille- oder benzoëartig riechenden, beim Erhitzen ganz oder nur theilweise schmelzenden, leicht entzündlichen und mit heller Flamme brennenden Stücken. Er enthält etwas ätherisches Oel, Benzoësäure und mehrere Harze. — Der flüssige Storax stammt theils von *Liquidambar Styraciflua*, einem in Mexiko wachsenden Baume, und ist dann dunkel und dickflüssig, theils von *Altingia excelsa,* und ist dann heller und von Honigconsistenz. Der flüssige Storax enthält ausser einigen Harzen ätherisches Oel, Zimmtsäure und wahrscheinlich auch Ben-

zoësäure, ferner Styrol (siehe S. 263) und Styracin (siehe S. 266).

Der sogenannte Mecca-Balsam ist dünnflüssig, citrongelb, riecht angenehm nach Rosmarin, schmeckt bitterlich und stammt von *Balsamodendron gileadense*. Da er aber nicht oder gewöhnlich nur verfälscht in den Handel kommt, so sind seine Bestandtheile zur Zeit noch unbekannt.

38. **Anthiar-Harz** = $C^{48}H^{37}O^{3}$.

Das Anthiar-Harz ist ein Hauptbestandtheil des *Upas-Anthiar* (s. S. 361). Es ist weiss, geruchlos, leicht zerreiblich, schmilzt bei 60°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether.

39. **Jalappa-Harz.**

Das Jalappa-Harz wird aus der Jalappa-Wurzel auf die Weise gewonnen, dass man die Wurzel zuerst im zerkleinerten Zustande mehrmals mit Wasser auskocht, den Rückstand nach dem Trocknen mit Alkohol extrahirt und von dem filtrirten alkoholischen Auszug den Weingeist abdestillirt, wobei das Harz zurückbleibt, in eine Schale gebracht und bei gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet wird. — Die Jalappa-Wurzel stammt von verschiedenen Pflanzen, besonders von *Ipomoea (Convolvulus) Schiedeana* (hiervon stammt die ächte Jalappa-Wurzel, welche in grossen, runden, schweren Knollen in den Handel kommt und ein Harz liefert, welches aus verschiedenen Harzen besteht) und von *Ipomoea orizabensis* (hiervon stammen die längeren Wurzelrhizome, welche als *Stipites Jalappae* in den Handel kommen und nur ein einfaches Harz liefern sollen).

Das Jalappa-Harz der ächten Jalappa-Wurzel ist farblos und bildet, mit Wasser übergossen, eine durchsichtige halbflüssige Masse. Es wird durch Aether in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden.

Das in Aether lösliche Harz ist weich, bräunlich, röthet Lackmus und hat einen starken kratzenden Geschmack und den Geruch der Jalappa-Wurzel. An der Luft erhärtet es nicht; lässt man es aber einige Zeit mit Wasser bedeckt stehen, so verwandelt es sich in eine aus prismatischen Krystallen bestehende, zusammenhängende, schmierige Masse. Auch in Weingeist und Alkalien ist es leicht auflöslich und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Das in Aether unlösliche Harz oder **Rhodeoretin** $= C^{72}H^{60}O^{36} + HO$, auch Jalapin genannt, wird nach *Mayer* rein erhalten, wenn man die gröblich gepulverte Jalappa-Wurzel erst mit kochendem Wasser vollkommen erschöpft, dann trocknet, dreimal mit dem zweifachen Gewichte von 90procentigem Alkohol auszieht, den erhaltenen Auszug mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann zweimal mit Knochenkohle kocht, von der filtrirten Flüssigkeit den Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Harz trocknet, pulvert, mehrmals mit Aether behandelt, endlich den Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol auflöst und das reine Rhodeoretin durch Zusatz von Aether ausfällt, welches letzte Verfahren man noch mehrmals wiederholt, um alles im Aether lösliche Harz zu entfernen.

Das reine Rhodeoretin ist, bei 100° getrocknet, spröde, in dünnen Schichten farblos, gepulvert rein weiss; bei geringem Wassergehalt ist es schon unter 100° weich und zu dünnen Fäden ausziehbar; getrocknet erweicht es bei 141°, schmilzt bei 150° zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit und beginnt sich bei 155° zu zersetzen. Es ist geruch- und geschmacklos, reagirt in der weingeistigen Lösung sauer und bildet wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil der Jalappa-Wurzel. Es ist schwer verbrennlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether auf. Auch von den Alkalien wird es in Menge aufgelöst, kann aber aus dieser Lösung nicht wieder gefällt werden.

Wird das Rhodeoretin mit starken Basen gekocht, so nimmt es drei Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in **Rhodeoretinsäure** $= C^{72}H^{62}O^{38} + 2HO$. Am besten erhält man diese, wenn man 100 Gramme Rhodeoretin in einem Pfunde Barytwasser in der Siedhitze auflöst, aus der abgekühlten Lösung durch Schwefelsäure die Baryterde und nachher die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Durch Schwefelwasserstoff wird hierauf das Bleioxyd, das sich aufgelöst hat, gefällt und dann die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Rhodeoretinsäure als farblose, geruchlose, nur in der wässerigen Lösung schwach quittenartig riechende, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht lösliche, bei 100 bis 120° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende Masse zurückbleibt. Die Rhodeoretinsäure bildet mit den Basen in Wasser lösliche, amorphe, meist bitter schmeckende, quittenartig riechende Salze. — Wird das Rhodeoretin oder die Rhodeoretinsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure oder Emulsin in Berührung gebracht, so findet eine

Zersetzung in Zucker und in **Rhodeoretinolsäure** statt. Dieses gewinnt man rein, wenn man 30 Gramme Rhodeoretinsäure in 300 Grm. Wasser löst, zu der kochenden Lösung 20 Gramme Schwefelsäure, die mit 200 Grm. Wasser versetzt worden sind, setzt und einige Zeit kocht. Es scheiden sich dann schwach gelbliche Oeltropfen ab, welche nach längerem Stehen zu einer weichen fettartigen Masse, der Rhodeoretinolsäure erstarren. — Diese krystallisirt aus der wässerigen Auflösung in microscopischen, garbenförmig vereinigten, blendend weissen, sauer reagirenden, kratzend und bitterlich schmeckenden, nur in der wässerigen Lösung schwach nach *Siliqua dulcis* riechenden, bei 25° erweichenden, bei 40 bis 45° zu einem gelblichen Oele schmelzenden, feinen Nadeln. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether löslich, doch wird sie beim Verdampfen der alkoholischen und ätherischen Lösung nicht krystallinisch erhalten. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche, mit den Erden schwerer lösliche und mit den schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche, oft krystallisirbare Salze. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst gelblich, dann schön amaranthroth gefärbt. Dieselbe Färbung zeigen auch Rhodeoretin und Rhodeoretinsäure. — Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich die Rhodeoretinolsäure abgeschieden hat, erhält man beim Verdampfen bräunlich gefärbten, nicht krystallisirbaren, alkalische Kupferoxydlösung reducirenden, gährungsfähigen Zucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$. Es zerfällt somit die Rhodeoretinsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Rhodeoretinolsäure, und zwar ist $C^{72}H^{64}O^{40} + 6\,HO = C^{36}H^{34}O^{10} + 3\,C^{12}H^{12}O^{12}$.

Lässt man auf Rhodeoretin oder Rhodeoretinsäure Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. einwirken, so findet zunächst eine Zerlegung derselben in Rhodeoretinolsäure und Zucker statt. Bei längerer Einwirkung entstehen jedoch unter Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure Oxalsäure und **Ipomsäure** $= C^{10}H^{9}O^{4}$ oder $= C^{20}H^{18}O^{8}$. Die Ipomsäure ist daher zusammengesetzt wie die Fettsäure (siehe S. 206). Sie erscheint in weissen, microscopisch feinen, federleichten, geruchlosen, stechend sauer schmeckenden, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbaren, bei 104° schmelzenden, mit den meisten Basen schwer lösliche Salze bildenden Nadeln. In kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Das Jalappa-Harz der Stipites Jalappae von *Ipomoea orizabensis* $= C^{42}H^{34}O^{18}$ ist ein fast weisses, in Alkohol und Aether vollständig lösliches, geruch- und geschmackloses, sprödes, leicht schmelzbares, mit hellleuchtender Flamme brennendes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit schöner purpurrother Farbe auflöst, die nach einiger Zeit in braun übergeht.

B. Gruppe der fossilen Harze.

Ausser den zahlreichen, in den jetzt lebenden Pflanzen vor unseren Augen entstehenden sogenannten „gewöhnlichen Harzen“ bieten uns die übrig gebliebenen Reste früherer, erstorbener oder untergegangener Vegetationen, z. B. der Torf, die Braunkohlenlager, die bituminösen Gesteine u. s. w., eine reiche, wenn auch zur Zeit noch wenig ausgebeutete Fundgrube für diese eigenthümlichen organischen Verbindungen dar, welche wir „fossile Harze“ nennen. — Diesen, sowie überhaupt den fossilen organischen Verbindungen möge hier eine kurze Besprechung gegönnt werden, obgleich nur wenige derselben etwas genauer untersucht worden sind.

1. Bernstein, Succinin.

Der Bernstein ist das bekannteste fossile Harz. Er findet sich an vielen verschiedenen Orten, theils in Braunkohlenlagern, theils im aufgeschwemmten Lande, besonders an den Küsten der Ostsee. Ueber seine Abstammung hat in der neuesten Zeit besonders *Göppert* sorgfältige Forschungen angestellt, bei welchen er zu dem Resultate gelangte, dass die Bernsteinformation zu den jüngsten Schichten der Tertiärgebilde gehört, indem die oft in dem Bernsteine eingeschlossenen Pflanzen, Pflanzentheile und Insecten häufig solche sind, die jetzt noch leben. Der Bernstein stammt nicht, wie man früher glaubte, von der einzigen Art, die man *Pinites succinifer* nannte, sondern von mindestens acht verschiedenen Arten ab und ist nichts anderes, als ein durch Fossilisation verändertes Fichtenharz. Er stammt von verschiedenen *Abietineen,* vielleicht auch *Cupressineen* der Bernsteinflora ab, war früher tropfbar flüssig und löslich in Alkohol, wie die Terpentine (siehe S. 445). — Digerirt man nach *Göppert* das Harz von *Pinus Abies* etwa drei Monate lang mit den Zweigen dieses Baumes in 60—80° warmem Wasser, so riecht es nicht mehr terpentinartig, sondern angenehm balsamisch, ist aber noch in Alkohol löslich. Behandelt man venetianischen Terpentin mit Zweigen des Lerchenbaumes ein Jahr lang auf ähnliche Weise, so erhält man ein Product, welches sich nur noch theilweise in Alkohol auflöst und sich dem Bernstein noch mehr nähert.

Der Bernstein findet sich in mehr oder weniger grossen, meist rundlichen, stumpfeckigen oder tropfenförmigen, honig-

gelb bis hyacinthroth und braun oder gelblichweiss gefärbten, oft mit gestreiften Farbenzeichnungen versehenen, durchsichtigen, durchscheinenden oder fast ganz undurchsichtigen Stücken von muscheligem Bruche, deutlichem Fettglanze, einem spec. Gew. = 1,0 bis 1,1 und einer Härte = 2 bis 2,5. Er ist hart, von muscheligem Bruche, nicht sehr spröde, wird durch Reiben stark negativ elektrisch. In Wasser ist er ganz unlöslich, geruch- und geschmacklos; Alkohol löst nur eine sehr geringe Menge Harz aus dem Bernstein auf. Auch Aether entzieht dem Bernstein nur 10 bis 12 Procent seines Gewichtes. Der Rückstand, welcher bleibt, ist das eigentliche Succinin und soll = $C^{40}H^{32}O^{4}$ sein, welche Zusammensetzung *Schrötter* auch für reine Stücke von Bernstein selbst gefunden hat. In fetten und flüchtigen Oelen löst sich ebenfalls nur wenig Bernstein auf. — Der Bernstein ist jedenfalls eine gemengte Substanz und enthält nach *Berzelius* Bernsteinbitumen (ein in Weingeist, Aether und Oelen unlösliches Harz), zwei in Weingeist und Aether lösliche Harze, ätherisches Oel und freie Bernsteinsäure.

Bei 287° schmilzt der Bernstein, entwickelt hierbei Wasser, Bernsteinöl, Essigsäure und Bernsteinsäure (siehe S. 112) und hinterlässt ein braunes, in Alkohol fast unlösliches, dem Bernsteinbitumen ähnliches Harz, das **Bernsteinharz**, *Colophonium succini*, welches oft zur Darstellung von Firniss benutzt wird und sich bei der trockenen Destillation in verschiedene Producte zersetzt. Der Bernstein ist leicht entzündlich, brennt mit hellleuchtender russender Flamme und unter Verbreitung eines angenehm balsamischen Geruches. — Das **Bernsteinöl** ist ein Hauptproduct der trockenen Destillation des Bernsteins; ist es mehrmals rectificirt worden, so erscheint es dünnflüssig, schwach gelb gefärbt, von durchdringendem unangenehmem Geruch und einem Siedepunkte von ungefähr 170°. Es besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, welche in dem Verhältniss von $C^{5}H^{4}$ mit einander vereinigt sind. Durch Schwefelsäure wird das Bernsteinöl in ein farbloses angenehm riechendes Oel, das sogenannte **Bernsteineupion** umgewandelt. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das Bernsteinöl und oxydirt dasselbe zu dem sogenannten **künstlichen Moschus** = $C^{15}H^{8}O^{3} + NO^{4}$ (?), welcher als ein durchsichtiges, braunes, zähes, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen lösliches, brennend bitter schmeckendes, eigenthümlich aromatisch nach Moschus riechendes, mit stark russender Flamme brennendes Harz erscheint.

Die Anwendung des Bernsteins zu verschiedenen Schmuckgegenständen, zur Darstellung der Bernsteinsäure und des Bernsteinfirnisses ist allgemein bekannt.

2. **Xyloretin** = $C^{40}H^{34}O^{4}$.

Dieser Körper findet sich in den fossilen Fichtenstämmen der Sümpfe von Holtegaard. Er ist weiss, krystallisirbar, schmilzt bei 165°, löst sich leicht in Alkohol und Aether.

3. **Boloretin** = $C^{40}H^{37}O^{5}$.

Das Boloretin findet sich in den fossilen Tannenstämmen, auch in einigen Torfarten, sowie auch in den frischen Nadeln der Fichten. Es ist amorph und schmilzt bei 75—76°.

Ausser dem Xyloretin und Boloretin hat man in verschiedenen fossilen Hölzern noch andere Körper aufgefunden: Das **Tekoretin** = $C^{24}H^{20}$ ist ein farbloser, in Prismen krystallisirender, bei 45° schmelzender, bei 336° flüchtiger, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslicher Kohlenwasserstoff, welcher in den Intercellulargängen der fossilen Fichtenstämme der Sümpfe von Holtegaard vorkommt neben dem **Phylloretin** = $C^{40}H^{25}$ (?), welches in glimmerartigen, in Weingeist ziemlich löslichen Blättchen krystallisirt.

4. **Harze des Torfs.**

In den verschiedenen Torflagern sind bis jetzt sehr viele verschiedenartige organische Verbindungen, Harze, Wachse, Kohlenwasserstoffe u. s. w. aufgefunden worden, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Im leichten friesischen Torfe fand *Mulder* zwei verschiedene Harze, von welchen das eine schon in kaltem, das andere nur in kochendem Alkohol löslich ist. — In dem dichten festen Torfe fand *Mulder* vier verschiedene Harze und glaubt, dass diese erst bei der Bildung des Torfes entstehen und daher als fossile Harze zu betrachten sind.

Ausser solchen Harzen fand *Fikentscher* in einem trockenen Torflager bei Redwitz in der Nähe des Fichtelgebirges zwischen Fichtenstämmen den **Fichtelit** = $C^{24}H^{18}$. Dieser ist weiss, perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmilzt bei 46° und erstarrt krystallinisch. Er lässt sich unverändert destilliren und ist in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich.

In dem mächtigen Torflager unweit Aussee in Steiermark findet sich in grosser Menge die sogenannte **Modersubstanz** oder **Dopplerit** = $C^{8}H^{5}O^{5}$. Diese ist im frischen Zustande gelatinös, fettartig glasglänzend, bräunlich-schwarz, mit dunkelholzbraunem Strich. An der Luft wird sie elastisch wie Kautschuck. Nach dem Austrocknen bei 100° wird sie

schwarz und gleicht dem aus Steinkohlentheer dargestellten Peche.

5. **Harze der Braunkohlen und Steinkohlen.**

In den verschiedenen Braun- und Steinkohlenlagern sind bis jetzt verhältnissmässig viele organische Verbindungen angetroffen worden, wie im Torfe.

In den Braunkohlen von Hart fand *Schrötter* 1) den **Hartin** = $C^{40}H^{34}O^{4}$, welcher in geruch- und geschmacklosen, leicht zerreiblichen, bei 200° erweichenden, bei 210° unter beginnender Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether wenig löslichen, blendend weissen, stark glänzenden, langen, nadelförmigen Prismen krystallisirt; 2) zwei amorphe Harze, welche braun gefärbt und zähe sind und von welchen das eine in Alkohol leicht, das andere nicht auflöslich ist; 3) den **Hartit** = $C^{24}H^{20}$, welcher mit dem Tekoretin isomer ist, jedoch erst bei 75° schmilzt, in farblosen, seidenglänzenden, leicht pulverisirbaren, sublimirbaren, in Alkohol kaum, in Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

In den Braunkohlen von Weissenfels bei Halle kommt eine $^1/_2$ bis $^5/_8$ Lachter mächtige Lage von sogenannter erdiger Braunkohle vor, welche *Kenngott* **Pyropissit** genannt hat. Dieser ist undurchsichtig, graulichbraun, glanzlos, leicht zerreiblich, schmilzt über 100° unter starkem Aufwallen und brennt mit stark russender Flamme. Bei der trockenen Destillation giebt er sehr viel (62 Procent) Paraffin und Leuchtgas. — *Brückner* untersuchte diese erdige Braunkohle, den sogenannten Pyropissit, welcher eine gemengte Substanz ist, näher und fand darin mehrere verschiedene, besonders wachsartige Substanzen und zwar 1) das **Leukopetrin** = $C^{50}H^{42}O^{3}$, welches in büschelförmig gruppirten, in Aether leicht, in Alkohol fast ganz unlöslichen, über 100° schmelzbaren Nadeln krystallisirt; 2) die **Georetinsäure** = $C^{24}H^{21}O^{7}$, eine in Nadeln krystallisirende, in starkem Alkohol lösliche, harzähnliche Säure; 3) mehrere Harze, welche nur schwer rein zu erhalten sind. — Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle schied *Brückner* ebenfalls mehrere Harze und Georetinsäure aus, fand ferner in derselben das **Geomyricin** = $C^{68}H^{68}O^{4}$, eine weisse, aus microscopischen, haarförmigen Krystallen bestehende, bei 80 bis 83° schmelzende, besonders in kochendem wasserfreiem

Alkohol lösliche Masse und die **Geocerinsäure** = $C^{56}H^{56}O^4$, eine bei 82° schmelzende, in heissem Weingeist leicht lösliche, weisse Masse.

In mehreren Braunkohlenlagern, besonders in den Kohlengruben von Walchow in Mähren, findet sich in sehr verschieden grossen, meist kugeligen Stücken der sogenannte **Retinit**, Retinasphalt = $C^{24}H^{18}O^2$. Dieser ist spröde, bricht muschelig, ist gelblich bis braun gefärbt, fettglänzend oder matt, schmilzt bei 250° und verbrennt mit stark russender Flamme, scheint übrigens aus mehreren Substanzen zu bestehen.

In dem Braunkohlenlager bei Utznach am Zürichsee findet sich der **Scheererit** oder **Könlit** = $C^{32}H^{16}$ (?), eine weisse, krystallinische, weiche, fettig anzufühlende, diamant- oder fettglänzende, bei 108 bis 114° schmelzende, geruch- und geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, wahrscheinlich ohne Zersetzung flüchtige Substanz.

Auf der Steinkohle von Wigan in England findet sich der **Scleretinit** = $C^{10}H^7O$ ($C^{40}H^{28}O^4$) in rundlichen, erbsen- bis haselnussgrossen, schwarzen, glas- bis fettglänzenden, leicht zerbrechlichen Tropfen. In dünnen Splittern ist er durchsichtig und dunkel rothbraun gefärbt. Sein Strich ist zimmtbraun. Er bläht sich beim Erhitzen auf, entzündet sich und verbrennt unter Verbreitung eines unangenehmen brenzlichen Geruches mit russender Flamme. Er ist in Wasser, Alkohol, Aether, ätzenden und kohlensauren Alkalien unlöslich.

In der Braunkohle von Piauze in Krain findet sich der **Piauzit**, der vollkommen löslich ist in Aether, erst bei 315° schmilzt und mit aromatischem Geruche und russender Flamme verbrennt.

In der Braunkohle von Oberhart in Oestreich findet sich der **Ixolyt**, ein amorpher, hyacinthrother, fettglänzender, beim Erwärmen aromatisch riechender, entzündlicher Körper.

In der Braunkohle bei Artern in Thüringen findet sich der Mellit oder Honigstein (siehe S. 108) und in verschiedenen Braunkohlenlagern der Oxalit, Humboldtin, welcher wasserhaltiges oxalsaures Eisenoxydul ist.

6. **Erdharze:**

Mehrere sogenannte bituminöse Gesteine enthalten in ähnlicher Weise, wie die Braunkohlen und Steinkohlen, verschiedenartige organische Verbindungen:

Der **Asphalt** oder das **eigentliche Erdpech** ist ein gemengter Körper, der sich auf Erzgängen und Lagern, in Sandstein- und Kalksteinschichten, welche er zum Theil imprägnirt, oder auch in selbstständigen Ablagerungen an vielen Orten der Erdoberfläche findet. Er ist pechschwarz, fettglänzend, von muscheligem Bruche und spec. Gew. = 1,1 bis 1,2. Beim Reiben riecht er stark bituminös, er lässt sich leicht entzünden und brennt mit hellleuchtender Flamme und dickem Rauche. In Aether ist er theilweise, in Terpentinöl leichter löslich. — Wie schon erwähnt, enthält der Asphalt verschiedene Körper. Aus dem Asphalt von Bechelbronne sind z. B. das **Asphalten** = $C^{40}H^{32}O^{6}$, ein schwarzes, glänzendes, bei 300° erweichendes, leicht brennbares, in Terpentinöl lösliches Harz, und das **Petrolen** = $C^{20}H^{16}$, eine gelbliche, theerartig riechende, bei 280° siedende, in Aether leicht auflösliche Flüssigkeit, geschieden worden. Der im Canton Neuenburg vorkommende Asphaltstein oder Rohasphalt enthält 10 bis 12 Procent reinen Asphalt und dient zu Fahrbahnen von Strassen und Brücken, zum Belegen von Trottoirs, Dächern, Terrassen u. s. w. Durch Aether kann dem Asphaltstein das Asphaltharz entzogen werden. Dieses ist weich, schwarzbraun und enthält ein schwer flüchtiges, nach Mineraltheer riechendes, schwach brennend schmeckendes, mit russender starkleuchtender Flamme brennendes, schwach gefärbtes Oel von der Zusammensetzung des Bernsteinöles, das sogenannte Asphaltöl. Wird dieses mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird es nur theilweise dadurch zersetzt und es scheidet sich nach Zusatz von Wasser ein Oel aus, welches durch Destilliren farblos erhalten wird. Dieses ist = $C^{6}H^{5}$, riecht angenehm und siedet zwischen 220° und 250°.

Eine mit dem Asphaltöl ähnliche Substanz ist das sogenannte **Erdöl, Naphta, Petroleum** = $C^{6}H^{6}$ (?). Dieses quillt an mehreren Orten, besonders in Asien aus dem Erdinnern hervor und ist jedenfalls ein Gemenge mehrerer verschiedener Substanzen. Oft ist es beinahe hellgelb und dünnflüssig, oft auch wieder braun und dickflüssig. Nach *Pelletier* enthält

es Paraffin (s. dieses), Naphta = $C^{14}H^{13}$ (ist wasserhell und sehr flüssig), Naphten = C^8H^8 (ist gelblich und vollkommen flüssig) und Naphtol = $C^{12}H^{11}$. Durch Rectification des Erdöls wird das im Handel vorkommende, durchdringend bituminös riechende, das Licht stark brechende, ungefähr bei 140° siedende, leicht entzündliche, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende sogenannte **Steinöl** gewonnen, welches die Fähigkeit besitzt, Schwefel, Phosphor und viele Harze aufzulösen. Es lässt sich mit absolutem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischen und dient besonders zur Aufbewahrung von Kalium und Natrium.

Viele Aehnlichkeit mit dem Erdöl zeigt das von *Laurent* in mehreren bituminösen, der jüngern Kalkformation angehörenden Schieferarten neben Paraffin durch Destillation derselben gewonnene **Schieferöl**, welches ein Gemenge mehrerer, verschieden leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe = $C^n H^n$ ist. Wird der Theil des Schieferöles, der bei 80 bis 150° überdestillirt, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so verwandelt er sich in eine weisse, flockig-krystallinische, bei 260° schmelzende und ohne Zersetzung sublimirende, sauer reagirende Substanz, in **Ampelinsäure**. Auch durch Schwefelsäure wird das Schieferöl verändert.

Der **Elaterit** oder das **elastische Erdpech** ist ein, besonders in Bleierzgängen entweder eingesprengt oder als Ueberzug vorkommender, derber, geschmeidiger, oft etwas klebriger, in der Elasticität dem Kautschuck ähnlicher, sehr weicher, fettglänzender, röthlich- bis schwärzlich-brauner Kohlenwasserstoff = $C^{16}H^{16}$(?). Er riecht stark und eigenthümlich bituminös und ist in höherer Temperatur flüchtig.

Der **Ozokerit**, **Erdwachs**, **Napkteïn** ist ein wallrath- oder wachsartiger Kohlenwasserstoff = $C^{16}H^{16}$(?), der sich besonders in der Moldau bei Slamick unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in Massen von 80—100 Pfd. findet. Er ist amorph, hat einen flach-muscheligen Bruch, ist sehr weich, geschmeidig und biegsam, lässt sich zwischen den Fingern kneten und wird dann klebrig. Er riecht angenehm aromatisch, ist grünlichbraun bis gelblichbraun, schmilzt schon bei 60—80°, wird beim Reiben elektrisch, löst sich in kochendem Alkohol und Aether nur theilweise, in fetten und ätherischen Oelen ganz auf, brennt leicht mit wenig rauchender

Flamme. Er ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Der **Hatchetin** = $C^{16}H^{16}$
gleicht dem Ozokerit, findet sich besonders in manchen Eisenerzen Englands, soll zuweilen krystallisirt gefunden werden, schmilzt bei 64°, ist geruch- und geschmacklos, in kochendem Alkohol wenig, in kochendem Aether ziemlich leicht löslich.

Das **Idrialin, Quecksilberbranderz** = $C^{42}H^{14}O$
findet sich im Zinnober von Idria in Krain, ist derb, graulich-schwarz, fettglänzend, etwas fettig anzufühlen, undurchsichtig und leicht entzündlich. Durch Terpentinöl kann dem Quecksilberbranderz das eigentliche Idrialin entzogen werden. Dieses ist krystallinisch, farblos und ohne Zersetzung flüchtig. Werden die bituminösen Quecksilbererze einer trockenen Destillation unterworfen, so erhält man eine Masse, aus welcher sich das **Idryl** = $C^{42}H^{14}$ als weisse, krystallinische, bei 86° schmelzbare, leicht sublimirbare, schwach nach Russ riechende Substanz abscheiden lässt.

Das **Highgateharz, fossiler Copal** = $C^{40}H^{32}O$
findet sich im blauen Theer von Highgate Hill bei London und kommt in seinen Eigenschaften mit dem Copal überein. Ein analoger Körper, **Copalin** genannt, soll nach *Kenngott* aus Ostindien stammen.

Der **Berengelit** = $C^{40}H^{30}O^{7}$
st ein fossiles, dunkelbraunes, hartes, sprödes, in Alkohol und Aether leicht lösliches, leicht schmelzbares Harz, welches in grosser Menge in der Provinz St. Juan de Berengela in Südamerika vorkommt und dort zum Theeren der Schiffe benutzt wird.

Der **Guyaquillit** = $C^{40}H^{26}O^{6}$
findet sich als grosses Lager in der Nähe von Guyaquil in Südamerika, ist undurchsichtig, spröde, blassgelb, in Weingeist leicht löslich und krystallisirbar.

Ausser den hier erwähnten Erdharzen finden sich noch viele derselben, die aber nicht näher untersucht und beschrieben worden sind.

C. Gruppe der Kautschuck-Körper.

Als dritte Gruppe der Reihe der Harze unterscheiden wir die Kautschuck-Körper, welche den Uebergang von den Harzen zu den ätherischen Oelen vermitteln. Die Kautschuck-Körper finden sich in Form von Kügelchen, gleichsam emulsion-artig vertheilt in dem Milchsafte sehr verschiedener Pflanzen, besonders solcher, welche der Familie der *Asclepeadeen, Apocyneen, Euphorbiaceen und Urticeen* angehören. Im reinsten Zustande sind sie farblos, fest und bei gewissen Temperaturen sehr zäh und elastisch, amorph, geruch- und geschmacklos, ganz indifferent, leichter als Wasser und unlöslich in diesem, sowie auch in Alkohol. In Aether lösen sie sich theilweise, dagegen sind sie in manchen ätherischen Oelen und Chloroform ziemlich leicht auflöslich. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und verhalten sich in dieser Beziehung den gewöhnlichen Harzen analog. In höherer Temperatur schmelzen sie, entzünden sich und verbrennen mit hellleuchtender russender Flamme unter Verbreitung eines bituminösen Geruches. Sie sind sehr wahrscheinlich Gemenge von mehreren, hauptsächlich nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Substanzen. Sie verdanken ihrer Zähigkeit und Undurchdringlichkeit gegen Wasser eine ausserordentlich ausgedehnte und vielseitige Anwendung. Besonders wichtig ist für ihre Anwendung ihr Verhalten zu Schwefel. Werden sie nämlich auf irgend eine Weise mit Schwefel imprägnirt oder wie man sagt: „vulcanisirt", so wird dadurch ihre Elasticität und Zähigkeit in hohem Grade vermehrt. — Bis jetzt unterscheidet man als Kautschuck-Körper das Kautschuck, die Gutta-Percha und das Viscin.

1. Kautschuck, Caoutchouc, Gummi elasticum, Federharz $= C^8H^7$ (?).

Vorkommen und Darstellung: Das Kautschuck ist der Hauptbestandtheil des Milchsaftes sehr verschiedener Pflanzen. Dieser Milchsaft fliesst aus, wenn man in die Stämme der ihn enthaltenden Pflanzen Einschnitte macht. Besonders reich an Kautschuck ist der Milchsaft vieler *Ficus*-Arten (aus der Familie der *Moreen*), so der von *Ficus elastica, F. religiosa, F. indica* u. s. w., ferner der Milchsaft vieler *Euphorbiaceen,*

namentlich der von *Siphonia elastica* u. s. w. Der kautschuckhaltige Milchsaft von *Siphonia elastica*, sowie der von *Ficus elastica* kommt zuweilen in den Handel und ist eine milchige, gelblich-weisse, sauer reagirende, meist etwas faulig riechende Flüssigkeit, welche unter dem Microscope betrachtet aus einer klaren Flüssigkeit besteht, in welcher viele Kautschuckkügelchen schwimmen. Er enthält ausser dem reinen Kautschuck verschiedene Proteinsubstanzen, einen Bitterstoff, einen in Wasser löslichen Körper und mehrere Salze. Lässt man ihn an der Luft liegen, so trocknet er zu dem gewöhnlichen unreinen Kautschuck ein, welches sich nicht wieder in Wasser vertheilen lässt. Verdünnt man dagegen den Milchsaft mit viel Wasser, so sammeln sich die Kautschuckkügelchen desselben bei längerem Stehen auf der Oberfläche der verdünnten Flüssigkeit an, können von derselben abgenommen und durch öfteres Waschen mit Wasser und Trocknen in der Wärme, wobei sie sich zu zähem Kautschuck vereinigen, ganz rein erhalten werden. Im reinen Zustande erhält man das Kautschuck auch, wenn man käufliches Kautschuck in Chloroform auflöst und die erhaltene Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch die Kautschucksubstanz = C^8H^7 ausgefällt wird. Sie wird mit Alkohol gewaschen und bei 70° bis 80° getrocknet.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung: Das reine Kautschuck gleicht im Aeussern dem arabischen Gummi, ist durchsichtig, farblos, geruch- und geschmacklos, sehr zäh und elastisch. Beim Ausziehen wird es unklar und faserig. In der Kälte wird es hart, doch nicht spröde. Sein spec. Gew. ist = 0,925 (das spec. Gew. von Speckgummi ist nach *Adriani* = 0,9628, das von Flaschengummi = 0,9454). Es verändert sich nicht an der Luft, schmilzt etwas über 120°, scheint jedoch hierbei eine Veränderung zu erleiden. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit hellleuchtender russender Flamme unter Verbreitung eines bituminösen Geruches. Das Kautschuck besitzt eine ausserordentliche Anwendung und kommt nach *Payen* besonders in folgenden vier Varietäten in den Handel: 1) als weisse undurchsichtige Masse von verschiedener Grösse; 2) in unregelmässigen, schwach gelblichen, durchscheinenden Blättern; 3) in bräunlich-grauen, undurchsichtigen dicken Blättern oder kugeligen (hohlen oder massiven) Massen (wenn es im Rauche getrocknet worden ist); 4) in braunen mehr oder weniger durchscheinenden Formen. Unter

dem Microscope zeigt das Kautschuck zahlreiche unter sich zusammenhängende, unregelmässig abgerundete Poren, in welche Flüssigkeiten eindringen können, die das Kautschuck selbst nicht auflösen, wie z. B. das Wasser, durch welches dasselbe weiss und undurchsichtig wird. — Wasserfreier Weingeist löst das Kautschuck gleichfalls nicht auf, dringt aber besonders bei 78° leicht in die Poren desselben ein, wodurch es undurchsichtig, klebrig wird und an Volumen um 9,4 Procent zunimmt. Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Gemenge dieser Flüssigkeiten dringen rasch in die Poren des Kautschucks ein, schwellen es auf und bringen eine scheinbare Lösung hervor, die aber nur ein Gemenge der Lösung eines Theils mit dem stark aufgequollenen andern Theile ist. Durch diese Körper lässt sich daher das Kautschuck in zwei Theile trennen, in einen unlöslichen, welcher weniger klebend und zäher ist und in einen löslichen, welcher klebriger, weicher und weniger elastisch ist. Je nach der Varietät des Kautschucks ist das Verhältniss dieser beiden Theile verschieden. Der unlösliche Theil zeigt unter dem Microscope eine netzförmige Structur. Das beste Lösungsmittel für das gewöhnliche Kautschuck ist nach *Payen* ein Gemenge von 6—8 Theilen wasserfreiem Alkohol und 100 Theilen Schwefelkohlenstoff. Nach *Adriani* ist das Kautschuck auch in Chloroform leicht auflöslich. Aus seinen Auflösungen kann es durch Alkohol vollständig gefällt werden. Taucht man Kautschuck in ein Gemenge von 100 Theilen Schwefelkohlenstoff und 5 Theilen wasserhaltigem, 85procentigem Alkohol ein, so wird es teigig und lässt sich dann zu dem Kautschuckfaden ausziehen. Das Kautschuck ist also eine sehr gemengte Substanz und besteht nach *Payen* 1) aus leicht löslichem, ductilem, klebrigem Kautschuck; 2) aus einem zähen, elastischen, wenig löslichen Körper; 3) aus Fetten; 4) aus einem flüchtigen Oel; 5) aus einer färbenden Substanz; 6) aus verschiedenen stickstoffhaltigen Körpern; 7) aus Wasser, dessen Gehalt sich bis 26 Procent belaufen kann.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Kautschuck ist nicht flüchtig; wird es der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen verschiedene neue Producte, die aber noch einmal genau untersucht werden möchten, da die Angaben hierüber sehr verschieden sind. Nur darin stimmen alle Angaben überein, dass wenn man das Kautschuck trocken destillirt und die Vorlage

sehr gut abkühlt, keine Gase entweichen, sondern eine braune dickliche Flüssigkeit, das Kautschucköl erhalten wird, welches aus vielen, sehr verschieden flüchtigen Kohlenwasserstoffen, meistens von der allgemeinen Formel $C^n H^n$ besteht, während in der Retorte Kohle zurückbleibt. Die flüchtigsten dieser Körper sind wahrscheinlich das Faradayn und das Ditetryl = C^4H^4 (s. Zersetzung des ölbildenden Gases); dann folgt das **Kautschen** = C^6H^6, welches bei 14°, 5 siedet, bei —10° fest wird, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich ist. Von den folgenden Producten sind jedoch keine näher ausgeschieden worden, als: 1) Das **Hevéen** = $C^{16} H^{16}$ (?), welches ein durchsichtiges, gelbes, öliges, schwach brenzlich riechendes, scharf schmeckendes, bei 315° siedendes Liquidum von 0,921 spec. Gew. ist. Es ist indifferent, lässt sich leicht entzünden und brennt mit stark russender Flamme. Es löst sich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Bei längerem Kochen wird es allmälig in flüchtigere Kohlenwasserstoffe zersetzt. Chlorgas verwandelt es in eine dicke Masse, und Schwefelsäure zersetzt es bei längerer Einwirkung in der Kälte unter Abscheidung einer farblosen, öligen, ganz indifferenten, schon bei 228° siedenden Flüssigkeit. 2) Das **Kautschin** = $C^{10}H^8$ (?), welches sich besonders in dem zwischen 140° bis 180° übergehenden Theile des rohen Kautschucköles befindet und aus diesem durch mehrmaliges Behandeln mit einem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser, Schütteln mit Wasser und Kalilauge, Destilliren mit Wasser, Entwässern durch Chlorcalcium und Rectification im reinen Zustande gewonnen wird. Das Kautschin ist eine wasserklare, stark citronölartig riechende, aromatisch brennend schmeckende, bei 171°,5 siedende, in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 0,84 spec. Gew. bei 16° C. Bei längerem Liegen an der Luft, so wie beim Behandeln mit oxydirenden Körpern verwandelt es sich in ein oder mehrere Harze; durch **Chlor** wird es in eine ölige, in der Hitze zerfallende, unerträglich brennend schmeckende, ätherisch riechende Flüssigkeit umgewandelt. Mit Salzsäure bildet es eine ekelhaft schmeckende, angenehm riechende, bräunliche, flüssige Verbindung = $2(C^{10}H^8) + HCl$.

Noch ist zu bemerken, dass das rohe Kautschucköl durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, viel Kautschuck auflösen zu können.

Von grosser technischer Wichtigkeit sind die Einwirkungen des Schwefels oder schwefelreicher Substanzen auf das Kautschuck, indem dadurch das **vulcanisirte Kautschuck** gewonnen wird. Lässt man nach *Payen* eine zwei bis drei Millimeter dicke Kautschuckplatte zwei bis drei Stunden in geschmolzenem Schwefel von 112° bis 116° liegen, so dringt der Schwefel rasch wie jede andere Flüssigkeit in das Kautschuck ein und vermehrt das Gewicht desselben um 12 bis 15 Procente. Das Kautschuck ist dann nur so weit verändert, dass es weniger porös ist; es enthält den Schwefel nur mechanisch beigemengt. Erwärmt man es aber nun auf 135° bis 160°, so wird es in wenig Minuten umgewandelt und nimmt die ausgezeichnete Weichheit und Elasticität an, die das vul-

canisirte Kautschuck so anwendbar macht. Zugleich entwickelt sich hierbei etwas Schwefelwasserstoffgas und es treten 1 bis 2 Procente Schwefel in innige chemische Verbindung mit der Kautschucksubstanz, während der übrige Schwefel nur mechanisch beigemengt ist und dem Kautschuck durch Lösungsmittel entzogen werden kann. Erwärmt man das geschwefelte Kautschuck zu lange auf 160°, oder taucht man das reine Kautschuck sogleich in auf 160° erhitzten Schwefel ein, so geht die Einwirkung weiter vor sich, es wird dann mehr Schwefel gebunden und es entsteht eine spröde, brüchige, harte Masse. Das vulcanisirte Kautschuck verhält sich gegen die Lösungsmittel ähnlich wie das gewöhnliche Kautschuck, nur wirken dieselben weniger lösend darauf ein. Auch Wasser vermag das vulcanisirte Kautschuck nur in geringer Menge zu absorbiren, doch hält es dieses dann sehr hartnäckig zurück. Nach *Adriani* enthält geschwefeltes Kautschuck 8—11 Procente Schwefel und ist in Chloroform unlöslich. Das Vulcanisiren des Kautschucks ist eine Erfindung *Hancocks*. Es geschieht jetzt gewöhnlich entweder dadurch, dass man das Kautschuck ein bis zwei Minuten lang in eine Mischung von 100 Thln. Schwefelkohlenstoff und 2,5 Thln. halb-Chlorschwefel eintaucht und dann zur Verhinderung einer zu starken Einwirkung sogleich in Wasser wirft; oder man behandelt das Kautschuck drei Stunden lang bei 140° in einer verschlossenen Flasche mit einer Lösung von mehrfach-Schwefelkalium von 25° *Baume*, wäscht es dann in alkalischer Flüssigkeit und zuletzt in reinem Wasser. Dieses Verfahren wird besonders deshalb empfohlen, weil dabei die Einmengung von überschüssigem Schwefel vermieden und eine gleichmässige Schwefelung erzielt wird.

In seinen übrigen Verhältnissen ist das Kautschuck sehr beständig. Von rauchender Salpetersäure wird es zerstört und in gelbe Körper übergeführt. Auch Chlorwasserstoffgas zerstört es bei andauernder Einwirkung und verwandelt es in eine weiche, nicht mehr elastische, helle, schwammige Masse. Chlorgas ist nicht so wirkungslos, wie man gewöhnlich annimmt. Lässt man Chlorgas lange Zeit durch Röhren von reinem Kautschuck streichen, so wird dieses dadurch zerfressen, spröde und es bedeckt sich mit kleinen weissen Krystall-Aggregaten.

Das Kautschuck ist nicht verbindungsfähig.

2. Gutta-Percha = $C^{12}H^{10}$ = $C^{8}H^{7}$.

Die Gutta-Percha ist erst seit einigen Jahren aus China und Ostindien in den Handel gelangt. Sie wird durch Eintrocknen des Milchsaftes von *Isonandra Gutta*, einem der Familie der *Sapoteen* angehörenden, in Ostindien wachsenden Baume gewonnen und kommt in grossen, runden, etwas abgeplatteten, aus übereinander liegenden, zähen, hautartigen Blätterschichten bestehenden, nach altem Käse und Leder riechen-

den Broden in den Handel. Die Gutta-Percha ist keineswegs so identisch mit dem Kautschuck, wie man geglaubt hat; es fehlt ihr die das Kautschuck auszeichnende Elasticität, doch wird sie bei 100° ausserordentlich plastisch, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder fest. Sie ist ungemein zäh und beständig und eignet sich daher vortrefflich zu vielen technischen Zwecken. Sie ist sehr elektrisch. In der neuesten Zeit hat *Payen* nachgewiesen, dass die Gutta-Percha eine zusammengesetzte Substanz ist und aus mehreren verschiedenen Verbindungen besteht. Nach *Payen* wird die Gutta-Percha des Handels schon bei 48° weich und teigig. Sie ist sehr porös. Sind ihre Poren durch starkes Zusammendrücken verkleinert, oder durch längeres Eintauchen in Wasser mit diesem angefüllt, so sinkt sie in Wasser unter. — Von starken Alkalilaugen, Ammoniak, organischen Säuren und verdünnten Mineralsäuren wird sie nicht verändert. Verdünnter Alkohol löst daraus nur Spuren. Wasserfreier Weingeist und Aether dagegen entziehen der Gutta-Percha etwa 15 bis 20 Procente einer krystallisirbaren Substanz (s. unten). Schwefelsäurehydrat färbt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure braun. Durch concentrirte Salzsäure wird sie bei 20° langsam dunkelbraun gefärbt und brüchig. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Gutta-Percha unter lebhafter Einwirkung erst in eine bräunlichrothe teigige, dann in eine feste zerreibliche Masse verwandelt. Benzol und Terpentinöl lösen in der Kälte nur einen Theil der Gutta-Percha, beim Erhitzen fast die ganze Masse auf. Die besten und vollständigsten Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff, durch welche schon in der Kälte eine Lösung erfolgt. Verdampft man die erhaltene filtrirte Lösung, so bleibt die gereinigte Gutta-Percha mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, doch von weisser Farbe zurück. Die Gutta-Percha enthält nun nach *Payen* besonders folgende Hauptbestandtheile:

1. Die reine Gutta bildet 75 bis 82 Procente der rohen Gutta-Percha und wird erhalten, wenn man die letztere oftmals mit siedendem Alkohol auszieht, wobei die Gutta ungelöst bleibt. Sie ist weiss und bei 100° durchscheinend. In dünnen Schichten ist sie bei + 10° bis 30° biegsam, zähe, wenig elastisch, über 50° weich und klebend. Bei 100 bis 110° zeigt sie eine Art teigiger Schmelzung, bei stärkerem

Erhitzen wird sie flüssig und zersetzt sich dann. Sie ist in Alkohol und Aether nicht, in Benzol und Terpentinöl bei 0° wenig, in der Wärme ziemlich leicht, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen schon in der Kälte löslich. Im feuchten Zustande scheint sie bei längerem Aufbewahren, sowie auch bei der Einwirkung des Sonnenlichtes verändert zu werden. Sie wird dann brüchig und in Aether theilweise löslich. In ihrem übrigen Verhalten ist sie wie die rohe Gutta-Percha.

2. Das **Krystalban** oder **Alban** bildet 14 bis 15 Procente der rohen Gutta-Percha und wird dieser durch mehrmaliges Behandeln mit siedendem absolutem Alkohol entzogen. Es scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung nebst dem Fluavil (s. dieses) ab und wird von diesem durch Behandlung mit kaltem wasserfreiem Alkohol, welcher nur das Fluavil auflöst, gereinigt. Es bildet weisse, harzartige, strahlige Krystallblättchen, schmilzt bei 160° vollständig und ist in Aether, Terpentinöl, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Von Weingeist wird es nur in der Siedhitze gelöst.

3. Das **Fluavil** beträgt 4 bis 6 Procente der rohen Gutta-Percha und ist der schon in kaltem Alkohol lösliche Theil. Es ist amorph, gelb, hart und brüchig, schwerer als Wasser, bei 50° wird es teigartig, bei 100 bis 110° flüssig, in höherer Temperatur siedet es, wird aber zersetzt. Ist in allen den Mitteln, welche das Alban lösen, ebenfalls leicht und schon in der Kälte löslich.

Die Gutta-Percha ist nicht verbindungsfähig.

Wird die Gutta-Percha einer **trockenen Destillation** unterworfen, so gehen bei 110° ein gelbes, durchdringend, aber nicht unangenehm riechendes Oel, bei höherer Temperatur dunkler gefärbte ölige Substanzen über und zurück bleibt ein geringer kohliger Rückstand. — **Schwefel** wirkt in ähnlicher Weise verändernd auf die Gutta-Percha ein, wie auf das Kautschuck.

3. Viscin, Vogelleim, Mistelleim.

Das Viscin ist zuerst von *Schlossberger* zu den Kautschuckkörpern gestellt worden. Es findet sich besonders in der Rinde und den Beeren der Mistel, *Viscum album* und wird aus diesen durch Auspressen und Behandeln des ausgepressten Saftes mit Wasser, wodurch das Viscin ausgeschieden wird, dargestellt. Es ist gelblich gefärbt, ausserordentlich klebrig, in

Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether, flüchtigen Oelen und den warmen Lösungen der Alkalien auflöslich. Sonst ist diese Substanz noch nicht näher bekannt. Ihrer Zähigkeit und Klebrigkeit wegen wird sie auf Ruthen gestrichen und zum Fangen kleinerer Vögel und Fliegen benutzt.

3. Reihe der ätherischen Oele und Camphore oder der Geruchstoffe.

Aetherische Oele oder Camphore nennen wir eine Reihe von indifferenten Verbindungen, welche ausschliesslich (mit Ausnahme des Cantharidins) nur durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen erzeugt und daher sämmtlich im Pflanzenreiche angetroffen werden. Sie sind im Gegensatze zu den Geschmackstoffen die allgemeinen **Geruchstoffe** des Pflanzenreiches und müssen als die Ursache des Geruches verschiedener Pflanzen betrachtet werden. Wir können daher aus jeder riechenden Pflanze oder jedem riechenden Pflanzentheile einen solchen Geruchstoff ausscheiden, der dann den Geruch der Pflanze, von welcher er abstammt, im stärksten Grade besitzt. Die Geruchstoffe werden in den verschiedensten Organen der Pflanzen, besonders in den Blüthen, Blättern, überhaupt dem Kraute, den Wurzeln, Früchten u. s. w., in den verschiedensten Quantitäten auf eine uns zur Zeit noch nicht bekannte Weise gebildet. In physiologischer Beziehung scheinen sie von wenig Bedeutung mehr für das Pflanzenleben zu sein und können gleich den Harzen als eine Art von Excrementen betrachtet werden.

Die Geruchstoffe treten nie rein in den Pflanzen auf; sie finden sich am gewöhnlichsten in inniger Vermengung mit Harzen (s. S. 437), mit welchen sie dann in Bezug auf die Zusammensetzung in einem so nahen Zusammenhange stehen, dass man die mit ihnen vorkommenden Harze als ihre Zersetzungs-, besonders Oxydations-Producte betrachten kann. Ausserdem finden sich gewöhnlich auch mehrere ätherische Oele mit einander gemengt, wovon dann das eine nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, das andere aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Diese verschiedenen, gemeinschaftlich zusammen vorkommenden ätherischen Oele trennen

sich zuweilen von selbst bei längerem Stehen in der Kälte, indem sich das eine fest und krystallinisch ausscheidet und dann **Camphor** oder **Stearopten** genannt wird, während das andere (gewöhnlich der Kohlenwasserstoff) flüssig bleibt und **Elaeopten** heisst; oder sie können durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden, indem der Kohlenwasserstoff gewöhnlich leichter flüchtig ist und früher überdestillirt, als das schwerer flüchtige und daher zuletzt übergehende sauerstoffhaltige Oel. Sehr oft ist aber eine solche Trennung der verschiedenen Oele ausserordentlich schwierig oder kann nur auf die Weise erzielt werden, dass man das sauerstoffhaltige Oel zu zerstören sucht, weshalb dieses sehr häufig nicht genauer bekannt ist.

Bevor wir zu einer nähern Besprechung der allgemeinen Verhältnisse der Geruchstoffe übergehen, bemerken wir, dass in verschiedenen Pflanzen Verbindungen vorkommen, welche in ihren meisten Verhältnissen mit den Geruchstoffen übereinstimmen und deshalb sehr oft zu diesen gestellt werden. Die chemische Untersuchung dieser Verbindungen ergiebt aber, dass sie eine ganz andere Constitution besitzen und daher auch mit den Agentien andere Zersetzungsproducte liefern, weshalb wir sie hier ganz bestimmt ausschliessen und meistentheils schon früher behandelt haben, wie das Rautenöl (s. S. 191), das Bittermandelöl (s. S. 239), die spiroylige Säure (s. S. 248), das Anisöl (s. S. 261), das Fenchelöl, Sternanisöl, Esdragonöl (s. S. 262), das Zimmtöl und Cassiaöl (s. S. 265), das Cumarin (s. S. 267), das römisch Kümmelöl, Kreuzkümmelöl (s. S. 271), das Nelkenöl (s. S. 273). Das Nelkenöl enthält allerdings eine kleine Menge eines ächten ätherischen Oeles und eines ächten Camphors (welche beiden Substanzen jedoch des Zusammenhanges wegen schon am citirten Orte abgehandelt sind) und das Gaultheriaöl (s. unten die Verbindungen des Methyloxydes).

Die **Darstellung** der meisten Geruchstoffe beruht auf der grossen Adhäsion derselben zu den Wasserdämpfen. Vermöge dieser können sie sich, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit diesem verflüchtigen, obgleich ihr Siedepunkt weit über dem des Wassers liegt. Man destillirt daher, um die Geruchstoffe darzustellen, die Pflanzen oder Pflanzentheile, welche dieselben enthalten, mit Wasser oder, was vorzüglicher ist und daher beinahe stets ausgeführt wird, man leitet heisse, ge-

spannte Wasserdämpfe über dieselben und erhält dann ein wässeriges Destillat, auf dessen Oberfläche der leichtere, gewöhnlich flüssige Geruchstoff schwimmt und leicht abgenommen und weiter gereinigt werden kann. Das überdestillirte Wasser selbst enthält eine kleine Menge des Geruchstoffes und oft eine mit diesem aus den Pflanzen mit übergegangene flüchtige Säure (Angelikasäure) aufgelöst, besitzt daher den Geruch des Geruchstoffes und zuweilen eine saure Reaction und wird **ätherisches Wasser** genannt. Mehrere solcher mit ätherischem Oele gesättigte Wasser werden in der Heilkunde angewandt. Man kann ihnen das ätherische Oel, was sie aufgelöst enthalten, leicht durch Schütteln mit Aether entziehen. — In einigen seltenen Fällen kann man die Geruchstoffe, so z. B. das Citronöl, durch blosses Auspressen der sie enthaltenden Pflanzentheile gewinnen; oder man entzieht den Pflanzen die Geruchstoffe durch Ausziehen mit Alkohol und Aether. — In Fällen, wo die Geruchstoffe nur in sehr geringer Menge vorkommen, wie besonders in den meisten riechenden Blüthen, ist es gewöhnlich unmöglich, dieselben zu isoliren. Man kann sie höchstens gemengt mit fettem Oele dadurch erhalten, dass man die Blüthen einige Zeit mit dem fetten Oele in Berührung lässt, welches hierbei den Geruchstoff aufnimmt und auf diese Weise parfümirt wird. Wie schon oben erwähnt wurde, ist uns die Bildung der Geruchstoffe im pflanzlichen Organismus noch ein Räthsel; nur so viel wissen wir, dass Wärme und Licht eine Mehrbildung derselben veranlassen. Die gleiche Pflanze erzeugt im warmen Klima und an sonnigen Orten bedeutend mehr ätherisches Oel, als im kälteren Klima oder an schattigen Plätzen.

Die **Eigenschaften** der Geruchstoffe sind je nach ihrer Zusammensetzung verschieden. Die meisten sind wirkliche ätherische Oele, das heisst Flüssigkeiten, welche gewöhnlich farblos, seltener gelb, braun, röthlich, grün oder blau gefärbt sind. Vielleicht sind alle im reinen Zustande farblos; denn nach den interessanten Versuchen von *Sachsse*, welcher verschiedene Oele zusammen destillirte und hierbei beobachtete, dass die Farbe eines leichter flüchtigen auf ein schwerer flüchtiges überging, ist es höchst wahrscheinlich, dass das Gefärbtsein eines Oeles keine Eigenschaft des Oeles selbst ist, sondern von einem demselben hartnäckig anhängenden, besonderen flüchtigen Farbstoffe herrührt. Die ätherischen

Oele sind sämmtlich durch den eigenthümlichen, aromatischen, mehr oder weniger angenehmen Geruch der Pflanzen, aus welchen sie gewonnen worden sind, ausgezeichnet. Werden sie mehrmals für sich destillirt, so ändert sich hierbei gewöhnlich ihr Geruch und wird angenehmer, ohne dass die Zusammensetzung eine andere wird. Wir kennen überhaupt eine grosse Reihe von gleich zusammengesetzten isomeren oder polymeren Oelen, welche einen ganz verschiedenen Geruch besitzen, oft ausserordentlich wohlriechend, oft sehr übelriechend sind; doch ist uns die Ursache dieser eigenthümlichen Mannigfaltigkeit des Geruches zur Zeit noch unbekannt. Der Geschmack der ätherischen Oele ist brennend-erwärmend, aromatisch, gewürzhaft, hintennach gewöhnlich bitterlich und kratzend. Sie brechen das Licht gewöhnlich stärker als das Wasser, sind wasserhell, leicht beweglich, erzeugen auf Papier Fettflecke, die aber bald wieder verschwinden und besitzen meistens das Vermögen, die Polarisationsebene entweder nach rechts oder nach links zu drehen. Sie sind sämmtlich ohne Zersetzung flüchtig und können für sich, sowie auch mit Wasser destillirt werden. Sie sieden bei 160° bis 180° oder noch höher, lassen sich leicht entzünden und brennen mit hellleuchtender russender Flamme. Innerlich in kleiner Menge genossen wirken sie reizend, zuweilen wurmabtreibend; in grösserer Menge genossen können sie zu tödtlichen Giften werden. In Wasser lösen sie sich nur in sehr geringer Menge (zu $^1/_{1000}$ bis $^1/_{300}$ Theil) auf; dagegen können sie mit Alkohol, Aether und fetten Oelen in jedem Verhältnisse vermischt werden. — Eine andere Reihe von Geruchstoffen ist fest und krystallisirbar. Diese sind die sogenannten Camphore, Stearoptene oder Pseudostearoptene. Sie kommen in den meisten Eigenschaften mit den ätherischen Oelen überein, schmelzen in höherer Temperatur und können verflüchtigt werden. Pseudostearoptene nennt *Klotsch* diejenigen Theile der ätherischen Oele, welche durch Abkühlung verdichtet werden können. Sie krystallisiren in vierseitigen Prismen und Nadeln, sind ziemlich hart, schwerer als Wasser, schmelzen bei 50°, lassen sich bei abgehaltener Luft unverändert sublimiren, riechen und schmecken schwach gewürzhaft, enthalten Sauerstoff, sind in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien löslich und unterscheiden sich von den ächten Camphoren und

Stearopten besonders durch ihre Löslichkeit in verhältnissmässig wenig heissem Wasser.

Die **Anwendung** der Geruchstoffe ist sehr mannigfaltig. Einige, besonders der Campher, werden als Heilmittel benutzt; andere, besonders wohlriechende, dienen zum Parfümiren der Seifen, Haaröle, zur Darstellung der *Eau de Cologne* u. s. w.

Die **Constitution** der ätherischen Oele ist noch sehr wenig ermittelt. Wie schon oben erwähnt wurde, sind die rohen ätherischen Oele oder Geruchstoffe gewöhnlich gemengte Substanzen und bestehen theils aus einem Kohlenwasserstoff, theils aus einem zugleich noch sauerstoffhaltigen Körper. — Merkwürdiger Weise besitzt der Kohlenwasserstoff der meisten rohen Geruchstoffe ein und dieselbe Zusammensetzung, er ist nämlich $= C^5H^4$ oder $C^{10}H^8$ oder $C^{20}H^{16}$ oder $C^{40}H^{32}$ u. s. w. Aus sehr vielen rohen Geruchstoffen lässt sich dieser Kohlenwasserstoff, den man allgemein **Tereben** nennt, schon durch fractionirte Destillation als leichtest flüchtige und daher zuerst übergehende Verbindung rein abscheiden, oder man erhält ihn, indem man den rohen Geruchstoff mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt oder mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei der sauerstoffhaltige Theil zerstört wird. Dieses Tereben bildet gewöhnlich den Hauptbestandtheil der rohen ätherischen Oele, während die sauerstoffhaltigen Bestandtheile meistens nur in geringerer Menge vorkommen und daher nur selten untersucht werden konnten. Die Terebene scheinen zuweilen als Ganze, gleich Radicalen, Verbindungen bilden zu können; auch gelingt es, ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff in denselben durch Chlor, Brom, Jod oder Schwefel zu substituiren.

Umsetzungen und Zersetzungen: Da die Geruchstoffe so viele Eigenschaften und Verhältnisse gemeinschaftlich haben, so ist es vortheilhaft, auch ihre Umsetzungen und Zersetzungen, überhaupt ihr Verhalten zu den verschiedenen Agentien im Allgemeinen etwas näher zu besprechen.

In höherer Temperatur: Wohl haben wir gefunden, dass die Geruchstoffe sämmtlich ohne Zersetzung flüchtig sind; dennoch erleiden sie zuweilen in höheren Temperaturen ganz eigenthümliche Umwandlungen und gehen hierbei in neue mit ihnen polymere Substanzen über. Diese Veränderungen sind oft nur daran zu erkennen, dass das neue Product einen anderen Einfluss auf die Polarisationsebene ausübt oder mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von anderen Eigenschaften erzeugt. Destillirt man z. B. Terpentinöl mehrere Male für sich, so erhöht sich das Rotationsvermögen desselben

von $-28°,8$ auf $-33°,23$; destillirt man es dagegen mehrere Male über gröblich zerstossene Ziegelsteine, so vermindert sich sein links drehendes Vermögen bis auf $-8°,68$ und sein Siedepunkt liegt dann bei 154°, auch besitzt es nun die Eigenschaft, das Kautschuck viel leichter und vollständiger aufzulösen, ohne dass seine Elementarzusammensetzung eine andere geworden ist. In bedeutend höherem Grade zeigen sich solche Umwandlungen in polymere Körper, wenn man die Geruchstoffe mit Substanzen destillirt, welche sich nicht mit denselben vereinigen, mit Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink u. s. w. Vermischt man z. B. Terpentinöl in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure und unterwirft das sich bildende braune Gemenge einer Destillation, so erhält man das mit dem Terpentinöl polymere Colophen $= C^{20}H^{16}$, welches den polarisirten Lichtstrahl nicht mehr ablenkt und erst bei 320° siedet.

Geruchstoffe mit den Combustoren: Die Combustoren üben auf die meisten Geruchstoffe in der Weise einen zersetzenden Einfluss aus, dass sie denselben einzelne Wasserstoffäquivalente entziehen und zugleich als Substitute dafür in die neue Verbindung eintreten, so dass also bei ihrer Einwirkung gewöhnlich Substitutionsproducte entstehen. — Der Sauerstoff wird besonders von vielen sogenannten Terebenen mit Begierde absorbirt und zwar um so stärker, je intensiver das Sonnenlicht mitwirken kann. Hierbei färben sich die Oele erst gelb, dann braun, werden immer dickflüssiger, zäher und sauerstoffreicher und gehen zuletzt in Harze über (s. S. 437). Sehr wahrscheinlich entstehen die meisten, in den Pflanzen neben den Terebenen (Kohlenwasserstoffen $= C^{10}H^{8}$) vorkommenden sauerstoffhaltigen ätherischen Oele und die Harze durch eine solche Sauerstoffsubstitution, welche das Tereben in der Pflanze selbst erleidet. Nimmt man als allgemeine Formel für die Terebene $C^{10}H^{8}$, als allgemeine Formel für die Harze $C^{40}H^{30}O^{2}$ an, so ergiebt sich, dass bei dieser Umwandlung eines Terebens in Harz je vier Aequivalente desselben zusammen $= C^{40}H^{32}$ zwei Aequivalente Wasserstoff an Sauerstoff zur Bildung von Wasser abgeben, während an die Stelle derselben zwei Aequivalente Sauerstoff treten, wodurch die Formel $C^{40}H^{30}O^{2}$ hervorgebracht wird. Oft geht eine solche Substitution noch weiter, oder es treten noch mehr Sauerstoffäquivalente oder die Bestandtheile von Wasser mit dem gebildeten Harze in Verbindung, wodurch sich die verschiedene Zusammensetzung, welche die Harze zeigen, ergiebt. — Das Chlor wirkt auf die Geruchstoffe, namentlich auf die Terebene ganz analog dem Sauerstoff, nur bedeutend energischer ein. Es entstehen hierbei chlorhaltige Substitutionsproducte, welche gleich den Harzen nicht ohne Zersetzung flüchtig, im reinen Zustande farblos, dickflüssig und zäh sind, eigenthümlich aromatisch riechen und gewöhnlich widerlich schmecken. Lässt man z. B. Chlorgas auf Terpentinöl ($C^{10}H^{8}$) einwirken, so entziehen je 2 Aequivalente Chlor einem Aeq. Terpentinöl zwei Aeq. Wasserstoff und bilden Chlorwasserstoff, welcher sich ausscheidet, während zwei neue Aequivalente Chlor für den Wasserstoff eintreten und ein Product $= C^{10}H^{6}Cl^{2}$ bilden; denn $C^{10}H^{8} + 4Cl = C^{10}H^{6}Cl^{2} + 2HCl$. — Ganz analog dem Chlor wirken auch Brom und Jod. — Die Einwirkung des Schwefels ist zur Zeit noch

wenig ermittelt worden, doch habe ich durch Versuche mit Terpentinöl mit Bestimmtheit gefunden, dass seine Einwirkung ebenfalls analog der des Sauerstoffs ist, nur wirkt er erst in höherer Temperatur und bei anhaltendem Behandeln. Kocht man z. B. Terpentinöl in einem verschlossenen, mit einer langen Glasröhre versehenen Gefässe lange Zeit in einem Oelbade, so entweicht eine grosse Menge von Schwefelwasserstoffgas, es entstehen einige flüchtige, ausserordentlich unangenehm riechende, schwefelhaltige Oele und zugleich bildet sich ein festes, sprödes, schwarzes Harz, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $= C^{10}H^{6}S^{2}$ ist (siehe hierüber: schwefelhaltige org. Verbindungen).

Geruchstoffe mit den Verbrennungsproducten des Wasserstoffes: Die Verbrennungsproducte des Wasserstoffes, besonders Wasser und Chlorwasserstoff, zeichnen sich durch ihr Verhalten zu den Geruchstoffen wesentlich aus. Sie wirken nämlich entweder zunächst modificirend auf die optischen Verhältnisse, namentlich auf das Rotationsvermögen derselben im Polarisationsapparate ein und scheinen sie in isomere oder polymere Verbindungen umzuwandeln, mit welchen sie sich dann vereinigen; oder sie verbinden sich sogleich in bestimmten äquivalenten Verhältnissen mit den Geruchstoffen, ohne dieselben vorher umzuwandeln. — Das Wasser scheint zwar zu den sogenannten Terebenen keine grosse Verwandtschaft zu besitzen, überhaupt nicht verändernd auf dieselben einzuwirken; lässt man es aber längere Zeit mit einem Terebene in Berührung, so tritt es allmälig mit diesem in Verbindung. Noch leichter geschieht eine solche Vereinigung unter Mitwirkung von Salpetersäure, Chromsäure oder anderen besonders oxydirend wirkenden Substanzen. Diese Verbindungen der Terebene mit Wasser, Terebenhydrate, sind theils flüssig, theils fest und lassen sich wie die reinen Terebene ohne Zersetzung destilliren. Werden sie aber mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so behält diese das Wasser zurück und es destillirt wieder das ursprüngliche reine Tereben. Aehnliche Terebenhydrate scheinen nun auch schon in den Pflanzen fertig gebildet vorzukommen. Oftmals gelingt es nämlich erst dann, aus einem rohen Oel das reine Tereben abzuscheiden, wenn man ersteres mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Analysirt man aber ein solches rohes Oel, so findet man es gewöhnlich so zusammengesetzt, dass es sich als eine Verbindung von $C^{10}H^{8}$ mit einem oder mehreren Aequivalenten Wasser betrachten lässt, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Cajeputöl . . $= C^{10}H^{8} + HO$
Corianderöl $= C^{10}H^{8} + HO$
Bergamottöl $= 3(C^{10}H^{8}) + 2HO$
Imperatoriaöl $= 3(C^{10}H^{8}) + 2HO$ u. $= 4(C^{10}H^{8}) + HO$.

Auch manche feste Geruchstoffe, sogenannte Camphore oder Stearoptene können als solche Hydrate betrachtet werden:

Borneocampher $= C^{10}H^{8} + HO$
Gewöhnlicher Campher $= C^{10}H^{7} + HO$.

Auch diese werden durch wasserfreie Phosphorsäure zerlegt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{8}$ und $C^{10}H^{7}$ in Freiheit gesetzt.

Künstlich dargestellte Terebenhydrate sind z. B. folgende:

Terpentinöl-Campher . . . = $2(C^{10}H^{8}) + HO$
„ „ „ . . . = $(C^{10}H^{8}) + 2HO$
„ „ „ . . . = $(C^{10}H^{8}) + 3HO$
Citronöl-Campher = $(C^{10}H^{8}) + 3HO$
Ocoteaöl-Campher = $(C^{10}H^{8}) + 2HO$
Wachholderbeeröl-Campher = $(C^{10}H^{8}) + 2HO$.

Viel energischer als das Wasser wirkt der Chlorwasserstoff auf die Geruchstoffe ein, namentlich auf die Terebene, doch scheint es sich oft auch mit den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen der ätherischen Oele, sowie mit den natürlichen Camphoren oder Terebenhydraten vereinigen zu können. Die Verbindungen desselben sind theils flüssig, theils fest und krystallisirbar, zersetzen sich meistens, wenn sie für sich destillirt werden, lassen sich aber mit Wasser unverändert destilliren. Sie riechen angenehm campherartig, schmecken aromatisch erwärmend und sind in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie werden gewöhnlich künstliche Camphore genannt. Dieser Name hat schon zu Verwechslungen Veranlassung gegeben, weshalb es besser ist, sie Hydrochlorcamphore zu nennen. Besonders interessant ist, dass die sonst gleich zusammengesetzten Terebene zum Chlorwasserstoff eine verschiedene Sättigungscapacität zeigen, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Terpentinöl-Chlorwasserstoff . . . = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
„ „ „ „ . . . = $2(C^{10}H^{8}) + HCl$
Citronöl-Chlorwasserstoff = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
Copaivaöl-Chlorwasserstoff = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
Carven-Chlorwasserstoff = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
Elemiöl-Chlorwasserstoff = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
Burseraöl-Chlorwasserstoff = $(C^{10}H^{8}) + HCl$
Athamantaöl-Chlorwasserstoff . . = $2(C^{10}H^{8}) + HCl$
Pomeranzenöl-Chlorwasserstoff . . = $3(C^{10}H^{8}) + 2HCl$
Cubebenöl-Chlorwasserstoff = $3(C^{10}H^{8}) + 2HCl$
Wachholderbeeröl-Chlorwasserst. = $3(C^{10}H^{8}) + 2HCl$
Imperatoriaöl-Chlorwasserstoff . = $3(C^{10}H^{8}) + HCl$
Ingweröl-Chlorwasserstoff = $8(C^{10}H^{8}) + 3HCl$
Corianderöl-Chlorwasserstoff . . = $4(C^{10}H^{8}) + 2HCl + HO$.

Auch wird von den Terebenen der Chlorwasserstoff verschieden leicht aufgenommen; die einen erwärmen sich sehr stark dabei, bei anderen ist die Temperaturerhöhung nur gering. Ueber das Verhalten der übrigen Geruchstoffe zu Chlorwasserstoff lassen sich keine allgemeinen Betrachtungen anknüpfen. Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff sind in ihren Beziehungen zu den Geruchstoffen nur unvollkommen bekannt.

Geruchstoffe mit Salpetersäure: Von verdünnter Salpetersäure werden die Geruchstoffe nur wenig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure wirkt dagegen besonders in der Wärme, oder wenn sie zugleich mit Schwefelsäure vermischt wird, so heftig auf dieselben ein, dass sie sich oft hierbei entzünden. Die Producte, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure erzeugt werden, sind gewöhnlich sehr mannigfaltig. Oft entstehen flüchtige Säuren,

wie Ameisensäure, Essigsäure u. s. w., auch Bittermandelöl und Cyanwasserstoff. Von nicht flüchtigen Körpern bilden sich besonders gelb gefärbte, stickstoffhaltige, sauer reagirende, sehr bitter schmeckende Harze, Oxalsäure und sehr häufig auch noch andere Säuren, wie Terpentinsäure, Camphersäure, Toluylsäure u. s. w. Auch Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirken oxydirend auf die Geruchstoffe ein.

Geruchstoffe und Alkalien: Durch die Hydrate der Alkalien werden die Geruchstoffe, besonders die reinen Terebene, selbst in der Hitze nicht verändert, wenn man die Luft abhält. Lässt man aber zugleich die atmosphärische Luft mit einwirken, so absorbiren sie rasch Sauerstoff und verwandeln sich entweder in eigenthümliche Säuren (wie das Terpentinöl in Terpentinsäure), oder sie verharzen sich vollständig. Wässerige Alkalien, z. B. Kalilauge, verwandeln die Terebene sehr häufig in Terebenhydrate.

Werden die Geruchstoffe mit Chlorkalk destillirt, so erhält man neben anderen Producten besonders Chloroform.

Eine besondere Aufzählung der verschiedenen Geruchstoffe würde hier nur unnöthiger Weise Raum wegnehmen. Wir lassen daher sogleich die specielle Betrachtung derselben, so weit sie uns wichtig erscheinen, folgen und bemerken nur noch, dass sich namentlich die Pflanzen gewisser Pflanzenfamilien, wie der *Umbelliferen, Coniferen, Labiaten* u. s. w., durch ihren Reichthum an Geruchstoffen auszeichnen.

1. Terpentinöl = $C^{10}H^{8}$ oder = $C^{20}H^{16}$.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung: Das Terpentinöl findet sich neben Harz in den verschiedenen Terpentinsorten (s. S. 445) und wird aus diesen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Zu seiner Reinigung wird es nochmals mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet.

Je nach seiner Abstammung zeigt das Terpentinöl Abweichungen in seinen Eigenschaften, besonders in seinem Geruche und seinem optischen Verhalten; überhaupt scheint es zuweilen aus mehreren isomeren oder polymeren Körpern zusammengesetzt zu sein. Es erscheint als eine, die Polarisationsebene links drehende, farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende, leicht bewegliche, unangenehm riechende, brennend schmeckende, bei 160° bis 165° siedende, leicht entzündliche und mit heller russender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,88 spec. Gew. Innerlich genossen wirkt es in

grösserer Menge giftig. Auch seine Dämpfe üben beim Einathmen schädliche Wirkungen, besonders Schlaflosigkeit, Wärme und Jucken der Haut, Gefühl von Schwäche im ganzen Körper u. s. w. aus. Das Terpentinöl ist ein wichtiges Product des Handels. Es dient zur Darstellung der Oelfarben, Firnisse und zu vielen anderen Zwecken.

Umsetzungen und Zersetzungen: Kein Körper zeigt wohl ein so ausserordentliches Umsetzungsvermögen, wie das Terpentinöl. Schon wenn man dasselbe für sich oder über Ziegelsteine destillirt, geht es wenigstens theilweise in neue isomere Verbindungen über. Destillirt man es aber mit Säuren oder Chloriden, so treten diese Umsetzungen vollständiger ein. Besonders interessant ist in dieser Beziehung die Schwefelsäure. Vermischt man nämlich in einer geräumigen Retorte Terpentinöl und Schwefelsäure in kleinen Portionen, damit keine Entzündung entsteht, so färbt sich die Masse unter heftiger Erhitzung braun, es entwickelt sich schweflige Säure und zugleich destillirt ein angenehm nach Thymian riechendes, die Polarisationsebene nicht veränderndes, sonst ganz mit dem Terpentinöl übereinstimmendes Oel, das sogenannte **Tereben** $= C^{10}H^{8}$ über. Dieses kann sich mit Chlorwasserstoff zu einer leicht flüchtigen Verbindung $= 4(C^{10}H^{8}) + HCl$ vereinigen und wahrscheinlich enthält auch der sogenannte flüssige künstliche Campher $= 2(C^{10}H^{8}) + HCl$ (siehe Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Terpentinöl) Tereben. Erhitzt man das Gemenge von Terpentinöl und Schwefelsäure, von welchem das Tereben freiwillig abdestillirte, stärker, so geht eine mit dem Tereben polymere, die Polarisationsebene ebenfalls nicht verändernde, erst bei 315° siedende, eigenthümlich riechende, bei durchfallendem Lichte farblos, bei auffallendem dunkelindigblau erscheinende Flüssigkeit über: das sogenannte **Colophen** $= C^{20}H^{16}$. Auch das Colophen kann Chlorwasserstoff absorbiren, bildet aber keine beständige Verbindung damit. Bringt man das Colophen in der Kälte mit Chlor in Berührung, so verwandelt es sich in eine krystallisirbare, gelbliche, harzartige Verbindung $= C^{20}H^{16}Cl^{2}$. Lässt man das Chlorgas dagegen in höherer Temperatur auf Colophen einwirken, so bildet sich unter Entwicklung von viel Chlorwasserstoffgas ein gelbliches Product $= C^{20}H^{12}Cl^{4}$.

Leitet man Terpentinöl gemeinschaftlich mit feuchter Kohlensäure durch eine glühende Röhre, so bildet sich neben Wasser und Kohlenoxydgas das Cymol (s. S. 272).

Lässt man das Terpentinöl lange Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Colophonium $= C^{40}H^{30}O^{4}$ (s. S. 445). Setzt man nach *Sobrero* dünne Schichten von Terpentinöl in mit Sauerstoffgas gefüllten, durch Wasser abgesperrten Ballons dem directen Sonnenlichte aus, so setzen sich an die Wandungen derselben kleine Krystallnadeln einer Verbindung $= C^{20}H^{16}O^{2} + 2HO$ ab, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und aus der

wässerigen Lösung in geruchlosen, langen, sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt.

Leitet man trockenes Chlorgas in Terpentinöl, so wirkt dieses unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas allmälig zersetzend ein, und bei längerem Einleiten bildet sich zuletzt eine dickflüssige, farblose, eigenthümlich angenehm aromatisch riechende, aromatisch bitter schmeckende, die Polarisationsebene nach rechts drehende Verbindung, das sogenannte **Terpentinchlorür** = $C^{10}H^{6}Cl^{2}$. Dieses ist jedoch ziemlich unbeständig. Schon bei längerem Aufbewahren färbt es sich braun und stösst Dämpfe von Chlorwasserstoffgas aus. Wird es destillirt, so scheidet sich Kohle aus, es entwickelt sich viel Chlorwasserstoffgas und es sublimiren Krystalle von Chlorwasserstoff-Terpentinöl = $2\,(C^{10}H^{8}) + HCl$ (s. dieses). Destillirt man das Terpentinchlorür nach *Hirzel* mehrmals mit Kalikalk, so erhält man ein leicht flüchtiges, farbloses, bewegliches, chlorfreies, ausserordentlich stechend riechendes, die Augen gleich dem Acrolein zu Thränen reizendes, jedoch noch nicht näher untersuchtes Destillat, während in der Retorte neben dem Kalikalk ein nur in Aether etwas löslicher, fester, pulverförmiger, gelber, mit heller Flamme vollständig verbrennlicher, nicht flüchtiger Körper zurückbleibt. Analog dem Chlor wirkt das Brom und wahrscheinlich auch das Jod.

Terpentinöl löst besonders in der Wärme eine bedeutende Menge von Schwefel auf, ohne sich zu verändern. Wird es aber nach *Hirzel* in einem Oelbade mehrere Tage in der Weise mit Schwefel erhitzt, dass das sich verflüchtigende Oel immer wieder zurückfliessen muss, so färbt es sich bald braunschwarz, wird dick und geht unter Entwicklung von viel Schwefelwasserstoffgas in verschiedene, theils flüchtige und ausserordentlich unangenehm nach *Asa foetida* riechende, theils feste, schwefelhaltige, noch nicht näher untersuchte Producte über (s. hierüber: Schwefelhaltige organische Verbindungen).

Terpentinöl und Wasser: Mit Wasser kann das Terpentinöl auf verschiedene Weise zu verschiedenen Verbindungen vereinigt werden. Lässt man Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung, oder erwärmt man wasserhaltiges Terpentinöl auf 50°, so bilden sich allmälig Krystalle von sogenanntem **Terpin, Terpentincampher, Terpentinölhydrat** = $C^{10}H^{8} + 3\,HO$. Nach *Wiggers* erhält man dieselben in grosser Menge, wenn man 8 Thle. Terpentinöl mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und 1 Thl. 80procentigem Weingeist öfters durchschüttelt und bei 20 bis 25° wo möglich dem Sonnenlichte aussetzt. Die Krystalle, welche sich hierbei ausscheiden, werden zwischen Löschpapier ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das auf diese Weise dargestellte Terpin krystallisirt in rhombischen, keilförmig zugeschärften, farblosen, campherartigriechenden, etwas unter 100° unter Verlust von einem Aequivalent Wasser schmelzenden, in 200 Thln. kaltem, in 20 Thln. siedendem Wasser, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslichen Krystallen. Wird das Terpin auf glühende Kohlen geworfen, so verflüchtigt es sich ohne sich zu entzünden. Es absorbirt mit Begierde Chlorwasserstoffgas und verwandelt sich in Chlorwasserstoff-Terpentinöl = $2\,(C^{10}H^{8}) + HCl$

(s. dieses). Wie schon erwähnt worden, verliert das Terpin schon unter 100° oder auch beim Liegen über Schwefelsäure 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in ein anderes Hydrat $= C^{10}H^{8} + 2\,HO$. Dieses erscheint als eine milchweisse, undeutlich krystallinische Masse, welche bei 103° schmilzt und bei rascher Abkühlung bei 91° wieder zu einer amorphen Masse erstarrt, welche durch Anhauchen, überhaupt durch Zutritt von Feuchtigkeit unter Volumsvergrösserung leicht wieder Wasser aufnimmt und in das eigentliche Terpin übergeht. Mischt man zu einer heissen wässerigen Auflösung von Terpin eine geringe Menge einer Säure oder eines Chlorides (besonders Chlorzink), so trübt sich die Flüssigkeit milchig und es scheidet sich auf der Oberfläche derselben ein drittes Hydrat, das sogenannte **Terpinöl** $= C^{20}H^{16} + HO$ als ölige, angenehm riechende, bei 168° siedende Flüssigkeit von 0,852 spec. Gew. aus. Alle Hydrate des Terpentinöles werden bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure zersetzt und ein rosmarinähnlich, erfrischend riechendes Oel $= C^{20}H^{16}$ oder $= C^{40}H^{32}$ erhalten.

Terpentinöl mit Chlorwasserstoff: Mit Chlorwasserstoff kann das Terpentinöl ebenfalls auf verschiedene Weise und zu verschiedenen Verbindungen vereinigt werden. Leitet man in frisch destillirtes Terpentinöl einen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgase, so wird dieses mit Begierde absorbirt, und verhindert man die Erwärmung durch Abkühlung, so erhält man zugleich zwei mit einander isomere eine flüssige und eine feste Verbindungen. Die feste Verbindung, der sogenannte **künstliche Terpentinölcampher, festes Chlorwasserstoff-Terpentinöl** $= 2\,(C^{10}H^{8}) + HCl$, scheidet sich beim Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl in der Kälte krystallinisch aus und wird von der flüssigen Verbindung durch Pressen zwischen Papier befreit. Sie bildet sich auch bei der Destillation des Terpentinchlorürs (s. oben S. 486). Sie krystallisirt in farblosen, angenehm campherartig riechenden, aromatisch schmeckenden, das polarisirte Licht nach links ablenkenden, bei 115° schmelzenden, bei 165° unter theilweiser Zersetzung sublimirenden, jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegen an der Luft sich verflüchtigenden, in Wasser nicht, in Weingeist besonders in der Wärme leicht löslichen Prismen. Wird sie mit gebranntem Kalk destillirt, so erhält man eine das polarisirte Licht nicht ablenkende, mit dem Tereben sehr übereinstimmende Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. und einem Siedepunkt = 154°. Diese wurde **Camphilen, Dadyl** $= C^{10}H^{8}$ genannt. Leitet man in das Camphilen einen Strom von Chlorgas, so erhält man eine feste Verbindung, das **Chlorcamphen** $= C^{10}H^{6}Cl^{2}$, welches ebenfalls kein Rotationsvermögen besitzt und sich dadurch von dem ihm isomeren Terpentinchlorür unterscheidet. Die flüssige Verbindung, der sogenannte **flüssige künstliche Campher** oder **flüssiges Chlorwasserstoff-Terpentinöl** $= 2\,(C^{10}H^{8}) + HCl$, ist sehr schwer ganz rein zu erhalten. Sie entsteht also neben der festen Verbindung, wenn man Chlorwasserstoffgas in Terpentinöl leitet; auch bildet sie sich, wenn man die Terpentinhydrate durch Chlorwasserstoff zersetzt (s. oben S. 486). Ihr spec. Gew. ist = 1,017; sie ist eine ölige, dünnflüssige, campherartig riechende, das polarisirte Licht nicht ablenkende, mit

grünlich gesäumter Flamme brennende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Wird sie mit gebranntem Kalk destillirt, so erhält man eine das polarisirte Licht nicht ablenkende, schon bei 134° siedende Flüssigkeit, **Terebilen, Peucyl** = $C^{10}H^8$. Wird sie nach *Deville* mit Kalium destillirt, so erhält man ein Oel, welches alle Eigenschaften des Citronöles (s. dieses) besitzt. Lässt man nach *Berthelot* eine Schichte Terpentinöl einen Monat lang mit der stärksten wässerigen Salzsäure in Berührung, oder sättigt man eine Auflösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man eine krystallinische Verbindung = $C^{10}H^8 + HCl$, welche identisch mit der Verbindung zu sein scheint, die das Citronöl mit Chlorwasserstoff bildet.

Auch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff können sich mit dem Terpentinöl vereinigen.

Terpentinöl und Salpetersäure: Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte allmälig, in der Wärme sehr heftig auf das Terpentinöl ein und es entstehen unter Entwicklung von rothen Dämpfen von salpetriger Säure folgende theils flüchtige, theils nicht flüchtige Substanzen:

1. Flüchtige Producte. Bringt man viel Salpetersäure und Terpentinöl mit einander in Berührung, so erhitzt sich das Gemenge sehr stark, und hat man rauchende Salpetersäure angewandt, so steigert sich die Einwirkung bis zur Entzündung. Bei Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. mit kleineren Quantitäten dagegen entweichen neben der salpetrigen Säure zugleich Kohlensäure, Cyanwasserstoff; es destilliren unverändertes Terpentinöl und mit diesem etwas Bittermandelöl und nach *Schneider* verschiedene Säuren von der allgemeinen Formel $C^n H^n O^4$, besonders Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure über.

2. **Terpentinsäure, Terebinsäure** = $C^{14}H^{10}O^8 = HO, C^{14}H^9O^7$. Diese Säure bleibt nebst viel harzartigen Bestandtheilen in der Retorte zurück, wenn man Terpentinöl allmälig zu erwärmter Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. giesst, so dass die Salpetersäure noch im Ueberschusse bleibt. Die rückständige Masse wird mit Wasser vermischt, auf dem Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft, wieder mit etwas Wasser vermischt und die erhaltene Lösung von dem ausgeschiedenen Harze getrennt. Dieselbe gibt dann beim Eindampfen Krystalle der Terebinsäure und aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Verdampfen Krystalle von Oxalsäure, welche sich stets neben der Terebinsäure bildet. Nach *Weppen* soll sich die Terebinsäure auch bei längerer Digestion von Bleioxyd mit Terpentinöl bei Luftzutritt bilden. Die Terpentinsäure krystallisirt in geraden, rectangulären, farblosen, wasserhellen, rein sauer schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Mit den Metalloxyden vereinigt sie sich zu in Wasser löslichen (?), farblosen, krystallisirbaren Salzen von der Formel $MeO + C^{14}H^9O^7$. Wird sie für sich erhitzt, so zerfällt sie zu Kohlensäure und **Brenzterebinsäure** = $HO, C^{12}H^9O^3$, welche als eine ölige, farblose, das Licht stark brechende, buttersäureähnlich riechende, brennend schmeckende, etwas unter 200° siedende, in Wasser schwer, in Alkohol

und Aether leicht lösliche Flüssigkeit erscheint. Mit den Metalloxyden gibt sie im Wasser lösliche, doch schwer krystallisirbare Salze.

3. **Terephtalsäure** = $C^{16}H^6O^8$ = 2 HO, $C^{16}H^4O^6$. Wenn man nach *Cailliot* Terpentinöl in kleinen Partien in überschüssige Salpetersäure einträgt, die erhaltene saure Flüssigkeit eindampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, so lösen sich in diesem die Terpentinsäure und Oxalsäure auf, während eine orangefarbige pechartige Substanz zurückbleibt. Diese enthält mehrere Harze und zwei Säuren und ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird sie mit Ammoniak behandelt, so löst sich ein Theil derselben auf, und kocht man die ammoniakalische Lösung mit Thierkohle, so erhält man beim Eindampfen derselben ein Salz, das durch mehrmaliges Umkrystalliren farblos erhalten wird und aus welchem durch Zusatz von Mineralsäuren die Terephtalsäure als weisses, krystallinisches, geschmackloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver zurückbleibt. Durch ihre Unlöslichkeit unterscheidet sie sich von der Phtalsäure, mit welcher sie sonst isomer ist. Wird sie der trockenen Destillation unterworfen, so sublimirt sie einestheils unverändert, anderntheils zerfällt sie zu Kohlensäure und Benzol (s. S. 233). Mit den Basen vereinigt sich die Terephtalsäure zu in Wasser löslichen, meist krystallisirbaren, im trockenen Zustande sehr leicht entzündlichen und wie Zunder unter Verbreitung eines Geruchs nach Benzol verbrennenden Salzen. Schon durch einen blossen Funken lassen sich diese Salze entzünden.

4. **Terebenzinsäure** = $C^{14}H^7O^4$ = HO, $C^{14}H^6O^3$. Behandelt man die bei der Terephtalsäure erwähnte orangefarbige pechartige Substanz, aus welcher die Terephtalsäure mit Ammoniak ausgezogen werden kann, mit siedendem Wasser, so löst sich in diesem die in der pechartigen Substanz enthaltene Terebenzinsäure auf und krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in weissen, glänzenden, bei 169° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln. Die Terebenzinsäure enthält 1 Aeq. Wasserstoff mehr als die Benzoësäure. Mit den Basen bildet sie Salze, welche viele Aehnlichkeit mit den entsprechenden benzoësauren Salzen besitzen.

5. **Terechrysinsäure** = $C^6H^4O^5$ = HO, $C^6H^3O^4$. Diese ist in der sauren Flüssigkeit enthalten, welche von der pechartigen Substanz getrennt worden ist, und bleibt beim Verdampfen derselben, wobei die Terebinsäure und Oxalsäure (s. oben) herauskrystallisiren, in der letzten Mutterlauge zurück. Sie bildet dann einen orangegelben, teigigen, unkrystallisirbaren, erst sauer, dann bitter schmeckenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, in höherer Temperatur sich zersetzenden Rückstand. Bis jetzt wurde nur ihr Bleisalz = PbO, $C^6H^3O^4$ analysirt. Ihre Salze sind gelb oder orangeroth gefärbt und im Wasser meistens auflöslich.

6. **Verschiedene Harze.** Diese sind nach *Cailliot* stickstofffrei und scheiden sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Terpentinöl, bei kürzerer Einwirkung mit rother, bei längerer Einwirkung mit gelber Farbe, gewöhnlich schon in der Retorte aus. Nach den neuesten Untersuchungen sind die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Terpentinöl entstehenden Harze stickstoffhaltig, indem sie NO^4 enthalten. Sie sind theils in Ammoniak mit

schöner blutrother Farbe löslich und werden aus diesen Lösungen durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt, theils können sie sich in Ammoniak und fixen Alkalien nicht lösen. Werden diese Harze mit Kalilauge destillirt, so erhält man ein stark alkalisch reagirendes, unangenehm theils nach Ammoniak, theils nach Phosphorwasserstoffgas riechendes Destillat, welches ein Gemenge von Ammoniak und **Toluidin** = $C^{14}H^{9}N$ (s. S. 256) ist. Die Ausbeute an Toluidin ist so reichlich, dass man sich auf diese Weise diesen interessanten Körper leicht darstellen kann.

Wird Terpentinöl mit Kalilauge in Berührung gebracht, so verwandelt es sich in eine dicke, gallertartige, noch nicht näher untersuchte Masse, welche gewöhnlich *Sapo terebintinatus* genannt wird.

2. Citronöle = $C^{10}H^{8}$ oder = $C^{20}H^{16}$.

Die ätherischen Oele, welche aus verschiedenen Theilen der verschiedenen *Citrus*-Arten abgeschieden werden können, stimmen wie die aus den verschiedenen Terpentinen dargestellten Terpentinöle mit einander überein, zeigen jedoch in ihren übrigen Eigenschaften abweichende Verhältnisse. Wir unterscheiden:

1. Das **Citronöl** = $C^{10}H^{8}$.

Dieses wird durch Auspressen der frischen zerriebenen Schalen von *Citrus medica* (Citronschalen) gewonnen, kommt als *Oleum de Cedro* in den Handel, wird durch Destillation mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium gereinigt und erscheint als eine farblose, leicht bewegliche, sehr angenehm nach Citronen riechende, etwas brennend schmeckende, in Wasser wenig, in Alkohol in jedem Verhältnisse, bei 165° bis 170° siedende, das polarisirte Licht nach rechts ablenkende Flüssigkeit von 0,852 spec. Gew.

Wird das Citronöl einige Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gelassen, so absorbirt es Sauerstoff, wird dick, gelb und scheidet zuweilen eine feste, weisse, bei 46° schmelzende, sublimirbare Verbindung, das **feste Citronöl** $C^{10}H^{5}O^{5}$ ab. Wird das Citronöl mit wässeriger Salpetersäure und etwas Alkohol durch Schütteln gemischt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, so nimmt es Wasser auf und bildet den **Citron-Campher** = $C^{10}H^{8} + 3\,HO$, eine feste, weisse, krystallinische, campherartig riechende Masse. Leitet man in reines Citronöl trockenes Chlorwasserstoffgas, so wird dieses in bedeutender Menge und unter Wärmeentwicklung absorbirt und es bilden sich zwei isomere, das polarisirte Licht nicht ablenkende Verbindungen, von welchen besonders die feste, das **Chlorwasserstoff-Citronöl** = $C^{10}H^{8} + HCl$ untersucht

ist, und in weissen, angenehm riechenden, leicht zerreiblichen, bei 43° schmelzenden, bei 50° ohne Zersetzung sublimirenden, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Wird es mit Kalium oder Aetzkalk destillirt, so erhält man das sogenannte **Citren** = $C^{10}H^{8}$, welches kein Rotationsvermögen besitzt, sonst aber mit dem Citronöl identisch ist.

2. Das **Limmette-Oel** = $C^{10}H^{8}$.

Dieses wird durch Pressen der Citronschalen von *Citrus medica var. Limmetta* gewonnen und hat viel Aehnlichkeit mit dem Citronöl. Es riecht angenehm, schmeckt anhaltend campherartig und brennend bitter.

Wird es mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so wird es zersetzt, es destilliren Ameisensäure und Essigsäure und es bildet sich eine weisse, krystallinische, geruch- und geschmacklose, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, mit Basen verbindbare Substanz, die **Limmettsäure** = $C^{11}H^{4}O^{6}$ = HO. $C^{11}H^{3}O^{5}$. Dieselbe Säure erhält man auf analoge Weise auch aus dem Rosmarinöle und wahrscheinlich aus vielen anderen Oelen *(Vohl)*.

3. Das **Bergamottöl** = $C^{30}H^{26}O^{2} = 3(C^{10}H^{8}) + 2HO$ gewinnt man durch Auspressen der Schalen der Bergamotte von *Citrus Bergamia, Risso*. Es erscheint als eine gelbliche, bitter schmeckende, angenehm riechende, das polarisirte Licht nach rechts ablenkende Flüssigkeit von 0,888 spec. Gew.

Wird es mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff = $C^{10}H^{8}$, der in seinen Eigenschaften mit dem Tereben übereinstimmt. Wird das rohe Bergamottöl mit wässeriger Salpetersäure behandelt, so geht es in **Bergamottölcampher** = $C^{10}H^{8} + 3\,HO$, eine weisse krystallinische Verbindung über. Mit Chlorwasserstoffgas gesättigt bildet es eine farblose campherartig riechende Flüssigkeit = $6\,(C^{10}H^{8}) + HCl + HO$ (?). — Wird das rohe Bergamottöl einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so bildet sich das **feste Bergamottöl** = $C^{15}H^{5}O^{5}$ in weissen, bei 206° schmelzenden, sublimirbaren, geruchlosen, in Alkohol und Aether löslichen, nadelförmigen Krystallen.

4. Das **Pomeranzenöl**, **Portugalöl** = $C^{10}H^{8}$ erhält man durch Auspressen der Pomeranzenschalen von *Citrus Aurantium*. Es ist gelblich, riecht sehr angenehm, lenkt das polarisirte Licht nach rechts und beginnt bei 180° zu sieden.

Es absorbirt Chlorwasserstoff und bildet damit eine feste und eine flüssige Verbindung = $3\,(C^{10}H^{8}) + 2\,HCl$ (?)

5. Das **Pomeranzenblüthöl**, **Neroliöl**, **Oleum Neroli** wird durch Destillation der frischen Blüthen von *Citrus Aurantium* mit Wasser erhalten, besitzt eine gelbliche Farbe, einen bittern Geschmack, einen ausserordentlich angenehmen

Geruch. Es besteht aus einem krystallisirbaren Theile und einem wirklichen Oele, welche beide noch nicht analysirt sind.

3. Wachholderbeeröl = $C^{10}H^8$.

Wird durch Destillation der unreifen Wachholderbeeren von *Juniperus communis* mit Wasser gewonnen, besteht im rohen Zustande 1) aus einem bei etwa 160° siedenden, farblosen, das polarisirte Licht etwas nach links drehenden, schwach riechenden, mit Alkohol und Aether nicht in jedem Verhältnisse mischbaren, an der Luft rasch Sauerstoff absorbirenden und sich in eine Harzmasse umwandelnden; 2) aus einem erst bei 205° siedenden, gefärbten, in Alkohol schwierig, in Aether in jedem Verhältnisse löslichen, stark nach Wachholderbeeren riechenden, begierig Sauerstoff absorbirenden Theile.

Lässt man das Wachholderbeeröl einige Zeit mit Wasser in Berührung, so bilden sich grosse rhombische Krystalle von **Wachholderbeercampher** = $C^{10}H^8 + 2\,HO$. Sättigt man das Oel mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man eine flüssige Verbindung = $3\,(C^{10}H^8) + 2\,HCl$.

4. Sadebaumöl, Sabinaöl = $C^{10}H^8$.

Wird durch Destillation der jungen Zweige von *Juniperus Sabina* mit Wasser gewonnen, ist gelb, von durchdringendem widerlichem Geruche und campherartigem Geschmacke, oxydirt sich an der Luft und wirkt innerlich genossen giftig.

5. Birkenöl = $C^{10}H^8$.

Wird durch Destillation der Rinde der verschiedenen Birken-Arten, besonders *Betula alba* und *B. lenta* mit Wasser erhalten, ist farblos, riecht eigenthümlich, siedet bei 156°, scheidet bei — 16° einen weissen Körper ab, wirkt wurmabtreibend und ertheilt dem Juchtenleder den eigenthümlichen Geruch.

6. Thujaöl = $C^{10}H^8O$ (?).

Wird nach *Schweizer* durch Destillation der jungen Zweige von *Thuja occidentalis* mit Wasser erhalten, ist vollkommen farblos, riecht nach Thuja, schmeckt brennend scharf, siedet erst bei 193°, wird an der Luft gelb. Durch Behandlung mit Jod geht es in **Thujen** = $C^{10}H^8$ über.

7. Grasöl $= 4(C^{10}H^{8}) + 3(C^{10}H^{8}O)$ (?).

Wird durch Destillation des in Ostindien wachsenden *Andropogon Iwarancusa* mit Wasser gewonnen, ist gelb, riecht sehr angenehm nach Rosenöl, schmeckt brennend, siedet bei ungefähr 156°.

8. **Cubebenöl** $= C^{10}H^{8}$.

Wird durch Destillation von *Piper Cubeba* mit Wasser gewonnen, ist etwas klebrig, lenkt das polarisirte Licht nach links, schmeckt campherartig, riecht aromatisch, bildet mit Chlorwasserstoff eine feste Verbindung $= 3(C^{10}H^{8}) + 2HCl$. Im rohen Zustande enthält das Cubebenöl noch eine feste Verbindung, welche sich bei starker Abkühlung desselben in rhombischen, farblosen, aromatisch riechenden und schmeckenden Krystallen abscheidet und Cubebencampher genannt wird. Seine Zusammensetzung ist $= C^{16}H^{14}O$.

9. **Pfefferöl** $= C^{10}H^{8}$.

Wird durch Destillation des schwarzen Pfeffers (*Piper nigrum*) mit Wasser gewonnen, ist farblos, leicht beweglich, siedet bei 167° und bildet mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung $= C^{25}H^{20} + 2HCl$ (?).

10. **Copaivaöl** $= C^{10}H^{8}$.

Wird durch Destillation des Copaiva-Balsams (s. S. 448) mit Wasser gewonnen, ist farblos, dünnflüssig, lenkt die Polarisationsebene nach links, siedet erst bei 245° und zersetzt sich hierbei, riecht aromatisch und bildet mit Chlorwasserstoffgas behandelt eine feste, krystallinische, farblose, kein Rotationsvermögen zeigende, campherartige Verbindung $= C^{10}H^{8} + HCl$ und eine flüssige *Castoreum*-ähnlich riechende Verbindung.

11. **Elemiöl** $= C^{10}H^{8}$.

Wird durch Destillation des Elemiharzes (s. S. 453) mit Wasser gewonnen, ist farblos, siedet bei 174°, riecht angenehm und schmeckt scharf. Mit Chlorwasserstoff bildet es eine feste und eine flüssige Verbindung $= C^{10}H^{8} + HCl$.

12. **Olibanuöl** $= C^{10}H^{8}$.

Wird durch Destillation des Olibanum (s. S. 451) mit Wasser gewonnen, ist farblos, wasserhell, siedet bei 162°, riecht

wie Terpentinöl, doch angenehmer, wird durch Salpetersäure unter Explosion zersetzt und enthält im rohen Zustande noch eine kleine Menge eines sauerstoffhaltigen Oeles.

13. **Petersilienöl** = $C^{10}H^{8}$.

Wird nach *Löwig* durch Destillation der Petersiliensamen *(Apium petroselinum,* Familie der *Umbelliferen)* mit Wasser erhalten. Im rohen Zustande besteht es aus verschiedenen Oelen. Wird es mehrmals einer fractionirten Destillation unterworfen, so erhält man das reine Petroseliben = $C^{10}H^{8}$, welches zwischen 160°—170° destillirt, farblos, wasserhell, leicht beweglich ist, einen durchdringenden Geruch nach Petersilie besitzt und unter Wärmeentwicklung viel Chlorwasserstoffgas absorbirt.

Lässt man eine concentrirte Lösung des rohen Petersilienöles in Wasser einige Zeit stehen, so scheidet sich eine krystallinische, farblose, bei 30° schmelzende, bei 300° flüchtige Substanz, der **Petersiliencampher** = $C^{12}H^{7}O^{4}$ aus.

14. **Imperatoriaöl** = $C^{10}H^{8}$.

Wird nach *Hirzel* durch Destillation der Imperatoriawurzel *(Imperatoria Ostruthium,* Familie der *Umbelliferen)* mit Wasser erhalten. Im rohen Zustande ist es dick und dunkelbraun und besteht aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen, von welchen einige durch Destillation des rohen Oeles mit Wasser als farblose, leicht bewegliche, aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeiten erhalten werden und als Verbindungen von $C^{10}H^{8}$ mit Wasser betrachtet werden können. Das bei 170—180° übergehende Oel war = $4\,(C^{10}H^{8}) + HO$ und das bei 200° bis 220° überdestillirende letzte Product von unangenehmerem Geruch und gelblicher Farbe, war = $3\,(C^{10}H^{8}) + 2\,HO$. Wird das rohe Oel mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man den reinen rosmarinähnlich riechenden Kohlenwasserstoff, das Imperatoben = $C^{10}H^{8}$. Dieses giebt beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas eine flüssige Verbindung von angenehm campherartigem Geruch = $3\,(C^{10}H^{8}) + HCl$.

15. **Corianderöl** = $C^{10}H^{8}$.

Wird nach *Kawalier* durch Destillation des Coriandersamens *(Coriandrum sativum,* Familie der *Umbelliferen)* mit

Wasser gewonnen, ist im rohen Zustande = $C^{10}H^9O$, besitzt dann eine blassgelbliche Farbe, einen starken Geruch und Geschmack nach Coriander, ein spec. Gew. bei 14° C. = 0,871 und einen Siedepunkt = 150°. Wird es mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so geht das reine Coriaben = $C^{10}H^8$ als gelbliche widerlich riechende Flüssigkeit über. Wird das rohe Oel, das man als Coriabenhydrat = $C^{10}H^8 + HO$ betrachten kann, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, so erhält man eine flüssige Verbindung = $4(C^{10}H^8) + 2\,HCl + HO$.

16. Athamantaöl = $C^{10}H^8$.

Wird nach *Schnedermann* durch Destillation des Krautes von *Athamanta Oreoselinum* (Familie der *Umbelliferen*) mit Wasser gewonnen, riecht stark aromatisch, siedet bei 163°, und gibt mit Chlorwasserstoff nur eine flüssige Verbindung = $2(C^{10}H^8) + HCl$.

17. Kümmelöl, Carviöl.

Wird durch Destillation des wirklichen Kümmels (des Samens von *Carum Carvi*, Familie der *Umbelliferen*, nicht zu verwechseln mit dem römischen Kümmel, s. S. 271) mit Wasser gewonnen und ist von *Schweizer* und *Völckel* untersucht worden. Es besteht aus wenigstens zwei verschiedenen Oelen, einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen.

Das sauerstofffreie Oel, **Carven** = $C^{30}H^{24}$ ($C^{10}H^8$) wird durch mehrmalige Destillation des rohen Kümmelöles mit Phosphorsäurehydrat und nachher mit Kalihydrat gewonnen; es ist farblos, wasserhell, riecht angenehm, dem Anisöl ähnlich, schmeckt aromatisch, siedet bei 173°, brennt mit hellleuchtender russender Flamme. Durch Salpetersäure und Chlor wird es rasch zersetzt. Mit Chlorwasserstoff bildet es eine feste, weisse, krystallinische Verbindung = $C^{10}H^8 + HCl$, welche beim Sublimiren theilweise zersetzt wird.

Das sauerstoffhaltige Oel, **Carvol** = $C^{30}H^{21}O^3$ ($C^{10}H^7O$) ist der schwerer flüchtige Theil des Kümmelöles, riecht angenehm, siedet bei 225—270°, zersetzt sich jedoch hierbei etwas.

Wird das Kümmelöl mit geschmolzenem Phosphorsäurehydrat einige Zeit destillirt, so dass man das Uebergegangene immer wieder in den Kolben zurückgiesst, so geht zuletzt nur reines Carven = $C^{10}H^8$ über, während sich in dem Kolben über der Phos-

phorsäure eine dickflüssige neue Substanz, das **Carvacrol** $= C^{26}H^{18}O^2$ *(Schweizer)* oder $= C^{30}H^{20}O^2$ *(Völckel)* befindet. Dieses wird von der Phosphorsäure getrennt, für sich destillirt und nur die mittlere Portion aufgefangen. Das Carvacrol bildet sich auf analoge Weise auch aus dem Thujaöle und ebenso beim Erhitzen von gewöhnlichem Campher mit Jod. Es ist farblos, dickflüssig wie Baumöl, riecht kreosotartig, unangenehm und schmeckt sehr stark beissend. Es bringt Eiweiss zum Gerinnen, siedet bei 232° und verwandelt sich hierbei in sehr stark beissende, die Augen zu Thränen reizende Dämpfe. In Kalilauge ist es ohne Zersetzung auflöslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden. Durch Salpetersäure wird es in ein gelbes Harz verwandelt. Wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Kreosot (s. dieses) hat man das Carvacrol auch Camphokreosot genannt.

18. Cajeputöl $= C^{10}H^8 + HO$.

Wird nach *Blanchet* und *Sell* durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Cajeputi* (Familie der *Myrtaceen*) mit Wasser gewonnen und kommt aus Ostindien in den Handel, ist grün gefärbt, wird aber durch Destillation mit Wasser farblos erhalten, sehr leicht flüssig, von aromatischem starkem Geruch und brennendem, hinterher kühlendem Geschmack. Es siedet bei 173—175° und hat ein spec. Gew. = 0,9196. Sehr wahrscheinlich liefert es bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure das reine Cajeputen $= C^{10}H^8$, als dessen Hydrat das rohe Oel zu betrachten ist.

19. Burseraöl, Gomartöl $= C^{10}H^8$.

Wird nach *Deville* durch Destillation des Burseraharzes *(Bursera gummifera*, Familie der *Burseraceen)* mit Wasser gewonnen, riecht dem Terpentinöl ähnlich und bildet mit Chlorwasserstoff eine feste krystallinische Verbindung $= C^{10}H^8 + HCl$.

20. Ingweröl $= C^{10}H^8$.

Wird nach *Paponsek* durch Destillation des Ingwers (der Wurzel von *Zingiber officinale*, Familie der *Scitamineen*) mit Wasser erhalten, ist gelb, schmeckt gewürzhaft brennend, riecht stark nach Ingwer, siedet erst bei 246° und hat ein spec. Gew. = 0,893. Im rohen Zustande ist es ein Hydrat $= 8\,(C^{10}H^8) + 5\,HO$. Wird es aber mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man das reine Ingweben $= C^{10}H^8$.

21. **Galgantöl** = $C^{10}H^{9}$(?).

Wird nach *Vogel* durch Destillation der Galgantwurzel (von *Alpinia Galanga*, Familie der *Scitamineen)* mit Wasser erhalten, riecht cajeputölähnlich, ist gelblich weiss, nach der Rectification farblos und kann im rohen Zustande als ein Hydrat des Galgabens = $C^{10}H^{8}$ = $5(C^{10}H^{8}) + 6\,HO$ betrachtet werden.

22. **Poleyöl** = $C^{10}H^{8}O$(?).

Wird nach *Kane* durch Destillation der *Mentha Pulegium* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser erhalten, riecht pfeffermünzartig, ist ein noch nicht genau untersuchtes Gemenge verschiedener Oele.

23. **Viridöl** = $C^{10}H^{8}$(?).

Wird nach *Kane* durch Destillation der *Mentha viridis* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser erhalten, ist im rohen Zustande mindestens aus einem flüssigen Oele und einem festen Campher zusammengesetzt und besitzt den Geruch der Pflanze in einem ausgezeichneten Grade.

24. **Pfeffermünzöl.**

Wird die Pfeffermünze, *Mentha piperita* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser, destillirt, so erhält man das rohe Pfeffermünzöl, welches den Geruch und den kühlenden Geschmack der Pflanze im höchsten Grade besitzt und sich leicht durch Abkühlung in einen flüssigen und einen festen krystallinischen Theil trennen lässt.

Der flüssige Theil, das eigentliche Pfeffermünzöl = $C^{12}H^{10}O$ (?), ist farblos, von durchdringendem Geruch und Geschmack, doch ist er wahrscheinlich immer noch ein blosses Gemenge.

Der feste Theil, der **Menthencampher** = $C^{10}H^{10}O$, ist in bedeutender Menge im rohen Pfeffermünzöle enthalten und scheidet sich bei der Abkühlung desselben in farblosen, prismatischen, ausserordentlich angenehm nach Pfeffermünze riechenden und schmeckenden, bei 34° schmelzenden, bei 213° siedenden, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen aus. Wird er mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man das **Menthen** = $C^{10}H^{9}$, eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende, erfri-

schend schmeckende, bei 163° siedende Flüssigkeit von 0,851 spec. Gew.

25. Salbeiöl = $C^{12}H^{10}O$.

Wird nach *Rochleder* durch Destillation der *Salvia officinalis* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser gewonnen, ist nach der Rectification farblos, riecht und schmeckt campherartig und besteht wahrscheinlich aus mehreren Oelen.

26. Monardöl.

Wird nach *Arppe* durch Destillation der *Monarda punctata* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser gewonnen, besteht wie das Pfeffermünzöl aus einem festen und einem flüssigen Theile.

Der flüssige Theil = $C^{30}H^{21}O$ ist gelblich, siedet ungefähr bei 224°, riecht nach Thymian.

Der feste Theil, **Monardcampher** = $C^{10}H^{7}O$, scheidet sich beim Abkühlen des rohen Oeles in deutlichen, ausgezeichnet glänzenden, farblosen, rhombischen, bei 48° schmelzenden, bei 220° siedenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen aus. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas färbt sich der Monardcampher dunkel purpurroth, beim Erwärmen smaragdgrün und dann wird er durch Alkalien blau gefärbt.

27. Ysopöl.

Wird nach *Stenhouse* durch Destillation von *Hyssopus officinalis* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser erhalten, ist durchsichtig, farblos, siedet bei 160 — 180°, schmeckt erst mild, dann brennend und ist ein Gemenge verschiedener Oele. Sein Geruch gleicht dem der Pflanze.

28. Majoranöl.

Wird nach *Mulder* durch Destillation des Majorans *(Origanum Majorana,* Familie der *Labiaten)* mit Wasser erhalten, besteht aus einem flüssigen noch nicht untersuchten Theile und aus dem sich aus dem rohen Oele in festen, weissen, schmelzbaren, ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen absetzenden **Majorancampher** = $C^{14}H^{15}O^{5}$.

29. Origanumöl = $C^{10}H^{8}$(?).

Wird nach *Kane* durch Destillation von *Origanum vulgare* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser gewonnen, riecht nach

seiner Stammpflanze und besteht wahrscheinlich aus verschiedenen Oelen.

30. **Rosmarinöl** = $C^{10}H^{8}$ (?).

Wird nach *Kane* durch Destillation von *Rosmarinus officinalis* (Familie der *Labiaten*) mit Wasser gewonnen, riecht durchdringend nach Rosmarin und ist im rohen Zustande ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes = $C^{10}H^{8}$ mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen.

31. **Lavendelöl, Spicöl.**

Wird durch Destillation des Lavendels *(Lavendula Spica, angustifolia, latifolia* etc., Familie der *Labiaten)* mit Wasser gewonnen, ist farblos, riecht sehr angenehm nach Lavendel, schmeckt brennend bitter und ist ein Gemenge verschiedener Oele, die noch nicht genau untersucht sind.

32. **Thymianöl.**

Wird nach *Doveri* durch Destillation des Thymians *(Thymus vulgaris,* Familie der *Labiaten)* mit Wasser erhalten, ist im rohen Zustande braun und setzt nach längerem Stehen eine krystallinische campherartige Verbindung ab. Ueberhaupt ist es ein Gemenge verschiedener Oele. Ein Theil desselben ist = $C^{34}H^{26}O$, destillirt bei 175—180°, riecht angenehm nach Thymian und giebt mit Chlorwasserstoff eine Verbindung, die bei 0° fest und krystallinisch wird. Ein anderer Theil desselben ist = $C^{20}H^{15}O^{2}$, destillirt erst bei 230—235° und ist dickflüssiger. Wird dieses schwerer flüchtige Oel mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man erst ein farbloses, leicht bewegliches, naphthaähnliches, bei 175° siedendes Oel = $C^{20}H^{14}O$, und destillirt man dieses noch einige Male mit wasserfreier Phosphorsäure, so wird eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes = $C^{20}H^{13}$(?) erhalten.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Lallemant* besteht das Thymianöl aus einem Kohlenwasserstoff, dem **Thymen** = $C^{20}H^{16}$, welches kein Rotationsvermögen besitzt, bei 165° siedet und sich mit Salzsäure vereinigt, und aus einem in schiefen rhombischen Prismen krystallisirenden, pfefferartig brennend schmeckenden, angenehm nach Thymian riechenden, bei 40° schmelzenden, bei 230° siedenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Campher, dem

Thymol = $C^{20}H^{14}O^2$, welches besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass es sich mit Kali und Natron vereinigen kann und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bildet.

33. Wermuthöl = $C^{10}H^8O$.

Wird nach *Leblanc* aus dem Absynthkraute (*Artemisia Absynthium,* Familie der *Compositen*) durch Destillation mit Wasser gewonnen, ist dunkelgrünbraun und riecht und schmeckt wie die Pflanze. Durch Destillation mit gebranntem Kalk wird es rein und farblos erhalten und siedet bei 200—205°. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man ein farbloses Oel = $C^{10}H^7$.

34. Wurmsamenöl, Cinaeöl = $C^{22}H^{19}O^2$.

Wurde zuerst von *Völckel,* später von *Hirzel* untersucht und wird erhalten durch Destillation des sogenannten Wurmsamens (der Blüthenspitzen der *Artemisia santonica* und *judaica,* Familie der *Compositen*) mit Wasser. Im rohen Zustande ist es gelblich und ziemlich dickflüssig, beginnt bei 155° zu sieden, doch steigt sein Siedepunkt fortwährend bis auf 180°; es besitzt ein spec. Gew. = 0,946. Durch Rectification kann es reiner und beinahe farblos erhalten werden, indem ein dicker brauner Rückstand bleibt. Es riecht durchdringend nach Wurmsamen, schmeckt brennend und beim Zurückziehen von Luft in den Mund kühlend.

Wird das Wurmsamenöl mit wasserfreier Phosphorsäure mehrmals destillirt, so zerfällt es in drei verschiedene Körper: 1) in Metacetonsäure (s. S. 174); 2) in einen Kohlenwasserstoff **Cinaeben** = $C^{10}H^8$, welcher bei 172° siedet, angenehm aromatisch riecht, brennend schmeckt, ein spec. Gew. = 0,878 besitzt und mit Chlorwasserstoff nur eine flüssige Verbindung bildet; 3) in mit Cinaeben polymeres **Cinaephen** = $C^{20}H^{16}$, eine farblose, bei auffallendem Lichte dunkelindigblau erscheinende, sehr dickflüssige, fast geruch- und geschmacklose, erst bei 320° siedende Flüssigkeit.

Wird das Wurmsamenöl mit Kalihydrat destillirt, so färbt es sich braun und, ohne dass Gase entweichen, destillirt eine sehr angenehm, cajeputölähnlich riechende, bei 167° siedende Flüssigkeit = $C^{35}H^{30}O^3$ über, während ein braunes, in Alkohol unlösliches Harz zurückbleibt. Wird das mit Kali erhaltene Product mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so zerfällt es ebenfalls in Metacetonsäure (?), Cinaeben und in das schwerflüchtige, in Alkohol in der Kälte kaum lösliche Cinaephen, was sich hier jedoch in grösserer Menge bildet.

Wird das rohe Cinaeöl in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas

gesättigt, so bilden sich viele farblose Krystalle, welche aber leicht zerfliessen. Werden sie mit Wasser destillirt, so erhält man eine farblose, leicht bewegliche, ausserordentlich angenehm campherartig riechende Flüssigkeit, die selbst bei — 25° nicht mehr fest wird.

35. Chamillenöl.

Wird durch Destillation der Chamillenblumen (*Matricaria Chamomilla*, Familie der *Compositen*) mit Wasser in geringer Menge erhalten, riecht ausgezeichnet nach Chamillen und besitzt eine tiefblaue Farbe, die es auch bei der Rectification beibehält. In Alkohol und Aether ist es leicht mit schön blauer Farbe löslich. Es ist ein Gemenge verschiedener noch nicht getrennter Oele.

36. Matricariaöl.

Durch Destillation der obern Hälfte der *Matricaria parthenium* (Familie der *Compositen*) mit Wasser erhält man ein grünliches Oel, welches oft schöne, grosse, blättrige, farblose, campherartig riechende und schmeckende, bei 175° schmelzende, bei 204° siedende Krystalle $= C^{10}H^8O$ absetzt. Der flüssige Theil des Oeles ist nicht genau untersucht worden, weil er sich nicht von dem Campher isoliren lässt.

37. Römisch Chamillenöl.

Wird durch Destillation der römischen Chamillen (der Blüthen von *Anthemis nobilis*, Familie der *Compositen*) mit Wasser gewonnen, ist grünlich, riecht angenehm, beginnt bei 160° zu sieden, doch steigt der Siedepunkt rasch auf 180°. Es besteht jedenfalls aus mehreren verschiedenen Oelen, die sich aber nicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Durch Behandlung mit Kalihydrat werden angelikasaures und baldriansaures Kali gebildet und es geht ein reiner, angenehm citronartig riechender, bei 175° siedender Kohlenwasserstoff $= C^{10}H^8$ über.

38. Achilleaöl.

Wird durch Destillation der *Achillea Millefolium* (Familie der *Compositen*) mit Wasser gewonnen, ist ausgezeichnet durch seine tiefblaue Farbe, die es auch bei der Rectification behält, und durch seinen angenehmen Geruch. Ein schön smaragdgrünes Oel von durchdringendem moschusähnlichem Geruch enthält die, besonders auf den Schweizeralpen wachsende

Achillea moschata. Dieses dient den Conditoren in ähnlicher Weise wie das Wermuthöl zur Bereitung eines bittern Liqueurs, des sogenannten Iva-Bitters.

39. Tanacetöl.

Wird durch Destillation der Blüthen und Blätter des Rainfarrns (*Tanacetum vulgare*, Familie der *Compositen*) gewonnen, ist grün, riecht angenehm, schmeckt bitterlich gewürzhaft, ist jedoch nicht näher untersucht.

40. Baldrianöl.

Wird durch Destillation des Baldrians (der Wurzel von *Valeriana officinalis*) mit Wasser erhalten und ist ein Gemenge von Baldriansäure mit einem ätherischen Oele, dem **Valerol** $= C^{12}H^{10}O^2$, und einem reinen Kohlenwasserstoffe $= C^{10}H^8$. Das Valerol erstarrt bei einigen Graden unter Null zu farblosen, durchsichtigen, erst bei 20° wieder schmelzenden Prismen. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach Heu, geht beim Liegen an der Luft leicht in Baldriansäure über, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und giebt beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat baldriansaures Kali.

41. Calmusöl.

Findet sich in reichlicher Menge in der Wurzel von *Acorus Calamus* (Familie der *Aroideen*), riecht stark nach Calmus, ist ein Gemenge mehrerer noch nicht untersuchter Oele.

42. Muscatblumenöl, Macisöl.

Wird durch Destillation der sogenannten Muscatblüthen (dem die Muscatnuss von *Myristica moschata* umgebenden Samenmantel) mit Wasser gewonnen, ist gelblich, riecht durchdringend gewürzhaft, schmeckt brennend aromatisch und besteht aus einem flüssigen und einem festen Theile, welch letzterer **Muscatblüthcampher, Myristicin** $= C^{16}H^{16}O^5$ genannt wird. Dieser Campher ist krystallinisch, farblos, schmilzt erst über 100°, sublimirt in zarten Nadeln, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether und absorbirt 1 Aeq. Chlorwasserstoffgas.

43. Cedernöl.

Wird durch Destillation des frischen Holzes der Ceder

(*Cedrus libanotica*, Familie der *Coniferen*) mit Wasser erhalten und besteht aus zwei verschiedenen Körpern:

Einem flüssigen Theile, dem **Cedren** = $C^{16}H^{13}$, welcher angenehm riecht, pfefferartig schmeckt und bei 240° siedet.

Einem festen Theile, dem **Cedercampher** = $C^{16}H^{14}O$, welcher eine glänzend krystallinische, eigenthümlich angenehm riechende, wenig schmeckende, bei 74° schmelzende, bei 282° siedende Masse darstellt. Bei mehrmaliger Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure giebt er das Cedren.

Ein ähnliches Oel, das **Cypressenöl**, findet sich in den Nüssen der Cypresse (*Cupressus sempervirens*).

44. Chenopodiumöl.

Wird nach *Becker* bei der Destillation des *Chenopodium ambrosioides* mit Wasser erhalten. Nach *Hirzel* ist es nach der Rectification farblos, wasserhell, von unangenehmem Geruch und brennend bitterm Geschmack, siedet bei 179—181° und hat ein spec. Gew. = 0,902.

45. Rosenöl.

Dieses seines lieblichen Geruches wegen als Parfüm so geschätzte Oel wird aus den Blättern der *Rosa moschata*, sowie anderer Rosen gewonnen und enthält wenigstens zwei verschiedene Körper: ein leicht bewegliches, besonders stark riechendes, flüchtiges, in der Kälte nicht erstarrendes, noch nicht analysirtes Oel und einen festen Kohlenwasserstoff, das **Rosen** = $C^{16}H^{16}$. Dieses ist weiss, krystallinisch, im chemisch reinen Zustande ganz geruchlos, schmilzt bei 75°, siedet bei 280—300° ohne Zersetzung, lässt sich leicht entzünden und brennt mit hellleuchtender russender Flamme.

46. Ocoteaöl = $C^{10}H^{8}$.

Dieses stammt von einer *Nectandra*-Art (Familie der *Laurineen*) ab und kommt aus Demara unter dem Namen Lorbeeröl. Es wird durch Destillation leicht farblos erhalten und siedet dann bei 160°. Wird es mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol einige Zeit in Berührung gelassen, so verwandelt es sich in Ocoteahydrat = $C^{10}H^{8} + 2\,HO$, welches in farblosen, grossen, geruch- und geschmacklosen, bei 130 — 150° sublimirenden Krystallen erscheint.

47. Pichurimöl.

Wird nach *Müller* durch Destillation der Pichurimbohnen, *Fabae Pichurim minores* (von *Nectandra Puchury minor*, Familie der *Laurineen*) mit Wasser gewonnen, ist gelblichgrün gefärbt, leicht in Alkohol und Aether löslich und kann durch fractionirte Destillation in verschiedene Oele getrennt werden. Bei 150° destillirt ein farbloses durchdringend stechend riechendes Oel; bei 165—170° destillirt ebenfalls ein wasserhelles, das Licht stark brechendes, farbloses, terpentinölähnlich doch angenehmer riechendes Oel, welches wie das bei 150° überdestillirte $= 4 (C^{10}H^{8}) + C^{10}H^{7}O$ ist. Bei 235—240° geht ein gelblich-grünes pichurimartig riechendes Oel $= C^{38}H^{29}O^{2}$ über; bei 265—270° erhält man ein Destillat in ziemlicher Menge, welches ein Gemenge von einem farblosen, einem tief blau gefärbten Oele und Pichurimtalgsäure ist. Behandelt man dieses mit Natronlauge, so erhält man das blaue Oel rein. Dieses ist $= C^{38}H^{29}O$, siedet bei 255—265° und riecht gewürzig-balsamisch.

48. Sassafrasöl.

Dieses stammt von *Sassafras officinale* (Familie der *Laurineen*) und wird durch Destillation des Wurzelholzes dieses Baumes mit Wasser gewonnen. Es ist farblos, wird aber an der Luft leicht gelb, riecht angenehm süsslich, schmeckt brennend, besteht aus einem Gemenge verschiedener Oele und giebt, wenn man es längere Zeit aufbewahrt, einen krystallinischen Bodensatz von **Sassafrascampher** $= C^{10}H^{5}O^{2}$. Dieser bildet farblose, vier- bis sechsseitige, leicht schmelzbare Prismen.

49. Laurineencampher, gewöhnlicher Campher, chinesischer Campher $= C^{10}H^{8}O$.

Der gemeine Campher wird durch Destillation des Campherbaumholzes (von *Laurus Camphora, L. Camphora officinarum* C. B., Familie der *Laurineen*) mit Wasser gewonnen. Wahrscheinlich findet er sich auch in mehreren andern Pflanzen. Im reinen Zustande ist er vollkommen weiss, halbdurchsichtig, lenkt das polarisirte Licht nach rechts, krystallisirt aus der weingeistigen Auflösung in farblosen durchsichtigen Octaëdern, fühlt sich fettig an und erzeugt auf Papier einen schnell vergehenden Fettfleck. Er ist weich, doch

sehr zähe und lässt sich nur unter Zusatz von Alkohol zu Pulver zerreiben. Er riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt bitterlich erwärmend, schmilzt bei 175°, siedet bei 204° ohne sich zu zersetzen, besitzt ein spec. Gew. = 0,990. Er ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Holzgeist, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen leicht löslich. Er lässt sich entzünden und brennt mit hoher hellleuchtender Flamme.

Leitet man Dämpfe des Camphers über rothglühendes Eisen, so bildet sich eine bei 140° siedende farblose Flüssigkeit = $C^{16}H^{8}$, welche wahrscheinlich mit dem Cinnamin (s. S. 263) identisch ist. Zugleich bildet sich auch Naphthalin. Leitet man die Dämpfe des Camphers über glühenden Kalk, so bildet sich Wasser und **Camphron** = $C^{30}H^{22}O$, eine farblose, leicht bewegliche, nach Campher riechende Flüssigkeit. Leitet man die Dämpfe des Camphers über ein auf 300—400° erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk, so bildet sich **Campholsäure** = $C^{20}H^{17}O^{3}$, welche mit dem Kali verbunden bleibt. Behandelt man dann das geglühte Gemenge mit Wasser, so löst sich darin das campholsaure Kali auf und aus dieser Lösung kann die reine Campholsäure durch eine stärkere Säure gefällt werden. Sie krystallisirt im Hydratzustande = $HO, C^{20}H^{17}O^{3}$, in nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Sie schmilzt bei 80°, verflüchtigt sich bei 250° und verbreitet hierbei einen aromatischen Geruch. Mit den Basen bildet sie weisse krystallisirbare Salze. Wird sie mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so erhält man das **Campholen** = $C^{9}H^{8}$, eine farblose bei 135° siedende Flüssigkeit. Unterwirft man den campholsauren Kalk einer trockenen Destillation, so bildet sich neben Kohlensäure das **Campholon** = $C^{19}H^{17}O$, eine ölige Flüssigkeit.

Lässt man den Campher an der Luft liegen, so verschwindet er allmälig, indem er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne sich zu verändern, in ziemlicher Menge verflüchtigt. Sein Dampf wirkt besonders auf Insecten sehr giftig. Man benutzt daher den Campher häufig, um Insecten von verschiedenen Gegenständen abzuhalten. Auch auf den menschlichen Organismus wirkt der Campher in grossen Dosen genossen als tödtliches Gift, in kleineren Dosen wird er als Heilmittel verabreicht.

Durch Chlorgas wird der Campher nur wenig verändert; löst man ihn in Brom auf, so bildet er damit eine in granatrothen Krystallen erscheinende Verbindung = $C^{10}H^{8}O + Br$. Vermischt man den Campher mit Jod, so entsteht eine dickflüssige braune Masse und erhitzt man diese, nachdem sie einige Tage gestanden hat, in einem Destillationsapparate, so entweicht Jodwasserstoffgas und es bilden sich verschiedene Körper, während in der Retorte Kohle, gemengt mit einem eigenthümlichen Harze, zurückbleibt. Von den bei der Einwirkung von Jod auf Campher entstehenden Substanzen sind besonders zu erwähnen das Carvacrol (s. S. 496), das Colophen (ist wahrscheinlich identisch mit dem aus dem

Terpentinöl entstehenden, s. S. 485) und das **Camphin** = $C^{18}H^{16}$. Dieses Camphin (nicht das Camphin des Handels, welches das Brennmaterial der sogenannten Camphinlampen und ein blosses Gemenge von Weingeist und gereinigtem Terpentinöl darstellt) ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende, bei 170° siedende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche durch Behandeln mit Chlorgas in **Chlorcamphin** = $C^{18}H^{13}Cl^{3}$, eine dicköliger aromatisch riechende Substanz, übergeht.

Leitet man in eine Lösung von Campher in dreifach Chlorphosphor Chlorgas, so bildet sich der **Chlorcampher** = $C^{40}H^{25}Cl^{7}O^{4}$ als farblose, syrupdicke, campherartig riechende, bitter schmeckende, sich schon beim Erwärmen auf 100° zersetzende Verbindung.

Leitet man über Campher getrocknetes Chlorwasserstoffgas, so zerfliesst er zu einer farblosen Flüssigkeit = $2(C^{10}H^{8}O) + HCl$.

Behandelt man in einem Destillationsapparate 1 Thl. Campher längere Zeit mit 7 Thln. concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten des Gemenges das sogenannte **Camphersäurehydrat** = $HO, C^{10}H^{7}O^{3}$ in kleinen, blättrigen, farblosen, glänzenden, bitterlich schmeckenden, bei 63° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen aus. Wird das Camphersäurehydrat destillirt, so zerfällt es zu Wasser und **wasserfreier Camphersäure** = $C^{10}H^{7}O^{3}$, welche in farblosen, wasserhellen, rhombischen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht, noch leichter in Aether löslichen, beim Reiben elektrisch werdenden, bei 217° schmelzenden, bei 270° siedenden Krystallen erscheint. Wird sie lange Zeit mit Wasser gekocht, so geht sie in das Hydrat über. Wird die wasserfreie Camphersäure in Ammoniak gelöst, so erhält man beim Verdampfen der Lösung **camphersaures Ammoniak** = $H^{3}N, HO, C^{10}H^{7}O^{3}$, und erhitzt man dieses auf 150°, so entweichen Wasser und Ammoniak und es bleibt **Bicamphorimid** = $C^{20}H^{15}NO^{4}$ zurück. Das gewöhnliche Camphersäurehydrat dreht die Polarisationsebene nach rechts, doch ist in der neuesten Zeit auch eine linksdrehende Camphersäure entdeckt worden. Die Camphersäure vereinigt sich leicht mit den verschiedenen Basen und bildet mit diesen krystallisirbare Salze. Unterwirft man den camphersauren Kalk einer trockenen Destillation, so erhält man das **Phoron** = $C^{9}H^{7}O$ oder = $C^{18}H^{14}O^{2}$, als eine farblose, leicht bewegliche, nach Pfeffermünze riechende, bei 208° siedende Flüssigkeit. Behandelt man das Phoron mit wasserfreier Phosphorsäure, so bildet sich das Cumol = $C^{18}H^{12}$ (s. S. 269). Mit rauchender Schwefelsäure kann die Camphersäure eine gepaarte Säure bilden; sie wird gewöhnlich als zweibasische Säure = $2HO, C^{20}H^{14}O^{6}$ betrachtet.

Wird der Campher mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man das sogenannte **Camphon** = $C^{10}H^{7}$ = $C^{20}H^{14}$, welches mit dem Cymol (s. S. 272) identisch sein soll. Eine ähnliche Zersetzung erleidet der Campher durch Schwefelsäure.

50. Campheröl und Borneocampher.

Beide Substanzen finden sich gemeinschaftlich in dem auf Sumatra und Borneo häufig wachsenden Campherölbaume, *Dryobalanops Camphora* (Familie der *Dipterocarpeen*), kommen jedoch nur selten in den Handel.

Das **Campheröl, Borneen** $= C^{10}H^{8}$ findet sich besonders in dem Stamme der jungen Campherölbäume und fliesst aus in dieselben geführten Einschnitten ab. Es enthält dann immer eine mehr oder weniger grosse Menge von Campher beigemengt, von welchem es leicht durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure getrennt werden kann. Im reinen Zustande ist es farblos, wasserhell, leicht beweglich, riecht dem Terpentinöl ähnlich, doch viel angenehmer, siedet bei 160° und ist in Alkohol und Aether leicht auflöslich.

Wird das Campheröl mit Salpetersäure behandelt, so lässt es sich wenigstens theilweise in gewöhnlichen Campher $= C^{10}H^{8}O$ überführen. Wird es mehrmals mit Kalilauge destillirt, so geht es in Borneocampher $= C^{10}H^{9}O$ über. Dieselbe Umwandlung erleidet auch der Kohlenwasserstoff des Baldrianöles (s. S. 502), der wahrscheinlich ganz identisch mit dem Campheröle ist. Chlorwasserstoffgas wird vom Campheröl begierig aufgenommen und dadurch eine feste (?) Verbindung gebildet.

Der **Borneocampher, Borneol** $= C^{10}H^{9}O = C^{10}H^{8} + HO$ findet sich besonders in dem Stamme alter Campherölbäume und krystallisirt in kleinen, farblosen, ganz wasserhellen, campherartig riechenden, pfefferartigbrennend schmeckenden, bei 198° schmelzenden, bei 212° siedenden und sich ohne Zersetzung verflüchtigenden, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslichen, auf dem Wasser schwimmenden, sechsseitigen Prismen.

Durch Destillation des Borneocamphers mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man das Campheröl mit allen seinen Eigenschaften; durch Behandeln mit Salpetersäure wird der gewöhnliche Campher und aus diesem bei längerer Einwirkung die Camphersäure gebildet.

51. Alantcampher, Helenin $= C^{21}H^{14}O^{3}$.

Findet sich in der Alantwurzel von *Inula Helenium* und wird aus dieser entweder durch Destillation mit Wasser, oder nach *Delffs* besser durch Auskochen der in Scheiben zerschnittenen frischen Wurzel mit 80procentigem Weingeist und

Vermischen des heiss filtrirten Auszuges mit dem 3 bis 4fachen Volumen kalten Wassers gewonnen, wobei sich das reine Helenin nach 24 Stunden in weissen langen Nadeln ausscheidet. Es ist leichter als Wasser, schmeckt nur schwach, riecht bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erwärmen eigenthümlich. Bei 72° schmilzt es und bei 280° verflüchtigt es sich unter theilweiser Zersetzung. In Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

An der Luft verändert sich das Helenin nicht, sondern verflüchtigt sich nur langsam. Wird es mit Chlorgas behandelt, so verwandelt es sich in **Chlorhelenin** = $C^{21}H^{14}O^{3}Cl^{2}$, ein gelbes, in Wasser unlösliches, beim Erhitzen sich zersetzendes Pulver. — Chlorwasserstoffgas wird in grosser Menge von dem Helenin absorbirt. — Schwefelsäure löst das Helenin mit weinrother Farbe und beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. — Alkalien lösen das Helenin in der Kälte ohne Zersetzung. Werden aber diese Lösungen destillirt, so erhält man verschiedene Zersetzungsproducte, die noch nicht untersucht sind. — Wird das Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man eine farblose, acetonähnlich riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit, das **Helenen** = $C^{19}H^{13}$. — Auch Salpetersäure zersetzt das Helenin und bildet damit ein gelbes stickstoffhaltiges Product.

52. Asarumcampher, Asarin = $C^{20}H^{13}O^{5}$.

Findet sich in den Wurzeln von *Asarum europaeum* und wird durch Destillation derselben mit Wasser erhalten neben Asarumöl und Asarit, welche beiden letzteren Körper jedoch nicht genauer untersucht sind. Das reine Asarin ist weiss, krystallinisch, von schwachem Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 40° und siedet bei 280° bis 300°, doch unter theilweiser Zersetzung. In Wasser ist es nicht, in Alkohol leicht auflöslich.

Wird das Asarin in seiner weingeistigen Auflösung einige Zeit gekocht, so wird es blutroth und verwandelt sich in eine harzige Masse. Salpetersäure oxydirt dasselbe zu Kleesäure; Schwefelsäure löst das Asarin mit braunrother Farbe und durch Zusatz von Wasser wird ein brauner Körper gefällt. — Chlor bildet mit dem Asarin verschiedene Substitutionsproducte.

53. Anemoncampher, Anemonin = $C^{15}H^{6}O^{6}$.

Das Anemonin ist in verschiedenen *Anemone*-Arten, besonders in *Anemone Pulsatilla, nemorosa* und *pratensis* ent-

halten und wird durch Destillation des frischen Krautes derselben mit Wasser gewonnen. Es krystallisirt in farblosen, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol leicht löslichen Nadeln, von anfangs schwachem, hintennach anhaltend pfefferartig brennendem Geschmacke. Es wird bei 150° weich und entwickelt stechend riechende Dämpfe, doch ist es für sich nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig. Das Anemonin löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe auf, scheint überhaupt die Rolle einer schwachen Säure zu spielen. Nach *Schwartz* ist das Anemonin der *Anemone nemorosa* = $C^{15}H^{7}O^{7}$; es ist ein sauer reagirendes weisses, voluminöses, ohne Zersetzung flüchtiges Pulver und wurde von *Schwartz* **Anemonsäure** genannt.

Wird das Anemonin mit überschüssigem Barytwasser gekocht, so bildet sich die **Anemoninsäure** = $C^{9}H^{4}O^{4}$, welche gelb und krystallinisch ist. Durch Salpetersäure wird das Anemonin in Oxalsäure, durch Chlor in einen gelben, öligen, flüchtigen Körper, durch Schwefelsäure in eine schwarze Masse verwandelt.

54. Veilchencampher, Irin.

Findet sich in der Wurzel von *Iris florentina*, der sogenannten Veilchenwurzel, und ist durch seinen lieblichen Veilchengeruch besonders ausgezeichnet. Es ist farblos, krystallinisch, ohne Zersetzung flüchtig, sonst noch nicht genauer untersucht.

55. Mekonin, Mekoncampher = $C^{20}H^{10}O^{8}$ (?).

Das Mekonin ist einer der vielen Bestandtheile des Opiums (siehe organische Basen). Es wird gewöhnlich zu den Bitterstoffen gezählt, doch kann es seinen Eigenschaften nach mit mehr Recht zu den Camphoren gebracht und als solcher betrachtet werden. Das Mekonin ist in der wässerigen Lösung des Opiums enthalten, nachdem aus derselben durch Ammoniak ein Theil der organischen Basen ausgefällt worden. Es krystallisirt beim Verdampfen derselben theils im unreinen Zustande, besonders mit Narceïn gemengt, theils bleibt es in der Mutterlauge. Schüttelt man letztere mit Aether, so wird es von demselben nebst dem Narceïn und anderen Stoffen aufgenommen und bleibt mit diesen beim Verdampfen des Aethers zurück, kann aber aus diesem Rückstande durch kochendes Wasser ausgezogen und rein erhalten werden.

Das Mekonin besitzt alle Eigenschaften eines Camphers, nur fehlt ihm der Geruch. Es krystallisirt in weissen, sechs-

seitigen, schwach schmeckenden, bei 90° schmelzenden, bei 150° ohne Zersetzung sublimirenden Prismen. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, in warmem Wasser wird es weich, erhebt sich auf die Oberfläche desselben und löst sich in ziemlicher Menge darin; in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, Essigsäure und Salzsäure ist es leicht löslich.

Wird das Mekonin in der Wärme mit Chlor behandelt, so färbt es sich unter Absorption desselben roth und löst man diese rothe Masse in kochendem Alkohol auf, so erhält man beim Erkalten der Lösung kleine, farblose, bei 125° schmelzende, bei 192° unter Verbreitung eines Geruches nach Jasmin sich verflüchtigende Krystalle, welche 5,43 Procent Chlor enthalten. Werden diese in Kalilauge gelöst und die Lösung siedend heiss mit Salpetersäure versetzt, so erhält man beim Erkalten chlorfreie, perlmutterglänzende, weisse, blättrige, bei 160° schmelzende, bei 165° flüchtige, sauer reagirende Schuppen von **Mechloïnsäure** = $C^{20}H^{10}O^{14}$. Digerirt man das Mekonin einige Zeit mit Salpetersäure, so erhält man die **Nitromekoninsäure** = $C^{20}H^{9}(NO^{4})O^{8}$ in langen, dünnen, gelblichen, bei 150° schmelzenden, in höherer Temperatur sich theilweise zersetzenden, in den Alkalien mit tiefgelber Farbe löslichen Krystallen.

56. Cantharidin, Cantharidencampher = $C^{10}H^{6}O^{4}$.

Das Cantharidin ist der einzige Campher, welcher bis jetzt in Thieren aufgefunden worden ist. Er findet sich in den; ihrer blasenziehenden Wirkungen wegen allgemein bekannten spanischen Fliegen *(Lytta vesicatoria)*. Zu seiner Darstellung zieht man nach *Procter* die spanischen Fliegen am besten mit Chloroform aus und lässt den erhaltenen Auszug an der Luft verdunsten; oder man behandelt die spanischen Fliegen mit concentrirtem heissen Alkohol, dampft den Auszug zur Trockniss ein und zieht aus dem Rückstand das Cantharidin durch Aether aus. Das Cantharidin krystallisirt in farblosen, kleinen, flimmerartig glänzenden, sowohl innerlich als äusserlich sehr giftig und reizend wirkenden, beim Erwärmen schmelzenden in höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimirenden Krystallen. In Wasser und kaltem Weingeist ist es nicht, in siedendem Weingeist, Aether, ätherischen Oelen und besonders auch in Chloroform dagegen leicht auflöslich. Es ist neutral, doch sind seine Verhältnisse gegen die verschiedenen Agentien noch nicht geprüft.

Anhang zu den Geruchstoffen.

Die in Obigem erwähnten Geruchstoffe sind im Vergleiche zu den vielen ausser ihnen in der Natur vorkommenden, jedoch chemisch noch nicht untersuchten, nur eine sehr geringe Zahl. Es steht daher den Chemikern auch hier noch ein weites Feld zur Bearbeitung offen, und erst dann wird es möglich sein, zu einer richtigeren Vorstellung über die Constitution dieser auf eine so merkwürdige Weise mit einander übereinstimmenden Körper zu gelangen.

Künstlich hat man noch keine wirklichen Geruchstoffe, welche sich den ätherischen Oelen und Camphoren analog verhalten, dargestellt, wenn man nicht einige Producte der trockenen Destillation, welche jedoch immer wieder andere Eigenschaften besitzen (siehe Producte der trockenen Destillation), mit diesen vergleichen will. Dennoch werden bei gewissen Zersetzungen, namentlich bei der Destillation der Holzsubstanz der Pflanzen mit Schwefelsäure, Chlorzink und anderen Säuren, sowie auch bei der Gährung verschiedener Pflanzen Producte erhalten, welche einige Analogie zu den ätherischen Oelen zeigen und daher hier in einem kurzen Anhange Erwähnung finden mögen.

1. **Furfurol, künstliches Ameisenöl** = $C^{15}H^{6}O^{6}$.

Das Furfurol ist von vielen verschiedenen Chemikern dargestellt und untersucht worden. Es bildet sich, wenn Zucker, Mehl, Kleie, ausgepresste Leinsamen, die holzigen Schalen der Cocosnüsse, Mahagoniholz, überhaupt phanerogamische Pflanzen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink oder anderen Chlorsäuren destillirt werden. Wahrscheinlich beruht seine Bildung auf der Zersetzung der in allen Pflanzen enthaltenen sogenannten inkrustirenden Materie (s. S. 397). Nach *Stenhouse* destillirt man am besten 32 Pfd. Weizenkleie mit 20 Pfd. Schwefelsäure, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden ist, zusammen. Nach *Babo* erhält man eine reichlichere Ausbeute, wenn man 3 Thle. Kleie mit 1 Thl. einer concentrirten wässerigen Auflösung von Chlorzink destillirt. Bei letzterer Methode geht zuerst Wasser, dann Furfurol, dann Salzsäure und endlich eine feste Fettmasse über. Das erhaltene Destillat wird durch Leinwand geseiht, mit Kali neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und destillirt. Das zugleich mit Wasser übergegangene Furfurol wird von diesem durch einen Scheidetrichter getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt.

Das reine Furfurol ist eine farblose, durchsichtige, dem Cassiaöl ähnlich aromatisch durchdringend riechende und schmeckende, bei

166° siedende, mit hellleuchtender russender Flamme brennende, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether fast in jedem Verhältnisse lösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,1636 spec. Gew.

Lässt man Furfurol an der Luft liegen oder übergiesst man dasselbe mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird es, ohne sich erst roth zu färben, in ein schwarzbraunes Harz umgewandelt. Salpetersäure oxydirt das Furfurol zu Oxalsäure. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine concentrirte alkoholische Auflösung von Furfurol, oder lässt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf reines Furfurol einwirken, so bildet sich das **Thiofurfol** = $C^{15}H^6O^3S^3$ als krystallinische, beim Erhitzen einen unangenehmen Geruch ausstossende, mit bläulicher wenig russender Flamme verbrennende Substanz. Wird das Thiofurfol der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein schwefelfreies, gelbes, in langen, farblosen, diamantglänzenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Sublimat, das **Pyrofurfol** = $C^9H^4O^2$. Lässt man Selenwasserstoff auf Furfurol einwirken, so bildet sich das **Seleniofurfol** = $C^{15}H^6O^3Se^3$. Uebergiesst man das Furfurol mit dem 5 bis 6fachen Volumen Aetzammoniak, so verwandelt es sich in das **Furfurolamid, Stickstofffurfurol** = $C^{15}H^6NO^3$, eine fast weisse, geruchlose, in dünnen kurzen Nadeln krystallisirende, in der Hitze schmelzende, sich entzündende und mit rauchender Flamme verbrennende, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Furfurol zerfallende und besonders dadurch merkwürdige Substanz, dass sie, mit viel überschüssiger verdünnter Kalilauge digerirt, ohne Ausscheidung eines andern Körpers in eine mit ihr metamere oder polymere organische Basis, das **Furfurin** = $C^{30}H^{12}N^2O^6$, übergeht. Das Furfurin krystallisirt in zarten, weissen, seidenglänzenden, schon unter 100° zu einer schweren öligen farblosen Flüssigkeit schmelzenden, deutlich alkalisch reagirenden, in siedendem Wasser wenig, in Weingeist und Aether leicht löslichen, geruchlosen, schwach bitter schmeckenden Nadeln. Mit den Säuren bildet es leicht lösliche krystallisirbare Salze.

Nach *Stenhouse* enthält das rohe Furfurol stets viel Aceton und ein eigenthümlich aromatisch riechendes, wie das Furfurol zusammengesetztes, jedoch schwerer flüchtiges Oel, das **Metafurfurol**, welches sich besonders dadurch auszeichnet, dass es sich ausserordentlich leicht, besonders unter Mitwirkung des Lichtes, oxydirt und in ein braunes Harz umwandelt, und dass es beim Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure sogleich eine schöne purpurrothe Färbung zeigt, welche das reine Furfurol nicht annimmt. Das Metafurfurol ist in Wasser und Ammoniak weniger löslich und bildet mit letzterem keine krystallinische, sondern eine braune harzige Verbindung. Durch Salpetersäure wird es nicht in Oxalsäure, sondern in Pikrinsalpetersäure übergeführt.

2. Fucusol = $C^{15}H^6O^6$.

Wenn man nach *Stenhouse* die Seealgen, besonders *Fucus nodosus, vesiculatus, serratus* etc. mit Schwefelsäure oder Chlorzink destillirt, so erhält man ein Destillat, welches neben Aceton und Metafurfurol ein eigenthümliches, mit dem Furfurol gleich zusammengesetztes, doch in manchen Beziehungen davon abweichendes Oel, das Fucusol, enthält. Dieses ist frisch dargestellt ebenfalls eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit. Es färbt sich aber am Lichte sehr leicht gelb und braun und absorbirt rasch Sauerstoff. Es siedet erst bei 171° bis 172° und hat ein spec. Gew. = 1,150. In Wasser und Ammoniak ist es schwieriger auflöslich.

Durch Salzsäure wird das Fucusol grün, durch Salpetersäure hellgelb, durch Schwefelsäure grünlichbraun gefärbt. (Enthält es Metafurfurol, so färbt es sich mit diesen Säuren purpurroth.) Mit dem 8 bis 9fachen Volumen von starkem Ammoniak vermischt, geht es in krystallinisches gelbes **Fucusamid** = $C^{15}H^6NO^3$ über und dieses verwandelt sich beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge in das **Fucusin** = $C^{30}H^{12}N^2O^6$, eine stark alkalisch reagirende, in kleinen sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirende, in

Wasser fast gar nicht, in Alkohol nicht sehr leicht lösliche, mit den Säuren schön krystallisirbare Salze bildende organische Basis. Leitet man in die alkoholische Lösung des Fucusol Schwefelwasserstoffgas, so erhält man das **Thiofucusol**, welches bei der trockenen Destillation **Pyrofucusol** liefert.

Dem Furfurol und Fucusol sehr ähnliche Producte erhält man nach *Stenhouse* auch bei der trockenen Destillation der Moose, Flechten und Farrnkräuter mit Schwefelsäure.

3. Fermentole.

Diese eigenthümlichen Körper bilden sich bei der Gährung von im frischen Zustande geruchlosen Pflanzen, Pflanzentheilen oder chemischen Verbindungen, doch stets nur in so geringer Menge, dass bis jetzt noch keiner derselben analysirt werden konnte. Die Fermentole sind ölige, theils farblose, theils gefärbte, durchdringend angenehm oder widerlich riechende, ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser etwas leichter als die natürlichen ätherischen Oele auflösliche Flüssigkeiten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die genauere Untersuchung derselben uns lehren wird, dass die Fermentole keine ätherischen Oele, sondern gleich dem Fuselöle Alkohole sind. Bis jetzt hat man bei der Gährung von *Gentiana Centaureum, Achillea millefolium, Echium vulgare, Urtica urens, Salix pentandra, Chelidonium majus, Conium maculatum*, der Eichenblätter, Kartoffeln, Trauben, des Getreides, Mandelsyrups und äpfelsauren Kalkes die Bildung solcher Fermentole beobachtet.

4. Reihe der Producte der trockenen Destillation.

Producte der trockenen Destillation sind, wie wir schon in der Einleitung S. 40 mitgetheilt haben, alle diejenigen Substanzen, welche sich verflüchtigen, wenn man irgend eine, nicht ohne Zersetzung flüchtige organische Verbindung in einem Destillationsapparate, also bei Abschluss der äusseren atmosphärischen Luft, mehr oder weniger stark erhitzt. Die Zahl dieser Producte ist ausserordentlich gross. Dieselben gehören in Bezug auf ihre Eigenschaften den verschiedensten Körpergruppen an. Sie sind Säuren, indifferente Körper oder Basen. Sie sind Gase, Flüssigkeiten oder feste Substanzen. Sie bestehen entweder nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff; Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Nur selten bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen ein einziges Product. Gewöhnlich entstehen sehr viele derselben zugleich und lassen sich dann oft in überraschend grosser Zahl aus solchen Rohproducten (Holzgeist,

Theer) von einander trennen und abscheiden. Viele Producte der trockenen Destillation sind schon bei den Zersetzungen einzelner Körper erwähnt worden, wie z. B. die Ketone-, die Pyro- oder Brenzsäuren, das Spirol, Benzol u. s. w., oder sollen später noch beschrieben werden, wie z. B. der Holzgeist und mehrere flüchtige organische Basen. Hier stellen wir nur die **allgemeineren** und **indifferenten**, besonders bei der trockenen Destillation gemengter Substanzen, des Holzes, der Steinkohlen, Harze, Fette u.s.w. entstehenden **Producte** zusammen, welche sich sonst nicht passend unterbringen lassen.

Werden verschiedene, sowohl pflanzliche als thierische Stoffe, besonders Mehl, Butter, Fleisch u. s. w. erhitzt, so färben sie sich zunächst braun und es bildet sich bei allen eine kleine Menge von ein und derselben Substanz, welche von *Reichenbach* **Assamar** genannt worden ist und welcher die gerösteten oder gebratenen Speisen ihren angenehmen, schwach bittern, kräftigen Geschmack verdanken sollen. Die Zusammensetzung des Assamars ist noch nicht bekannt. Dasselbe ist geruchlos, schmeckt rein und angenehm bitter, zersetzt sich beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht auflöslich, reducirt Gold- und Silbersalze und wird von starker Salpetersäure rasch oxydirt. Seine Existenz ist übrigens noch sehr fraglich.

Werden stickstofffreie Verbindungen, z. B. Zucker, Cellulose u. a. m. einer trockenen Destillation unterworfen, so können natürlich keine stickstoffhaltigen, sondern nur stickstofffreie Producte entstehen.

Von Gasen bilden sich hauptsächlich: Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgase (s. unten) und reines Wasserstoffgas. Von Flüssigkeiten destilliren gewöhnlich: Wasser, flüssige Kohlenwasserstoffe (s. unten), Ameisensäure, Essigsäure, verschiedene Ketone (s. S. 152), zuweilen auch Alkohole (s. diese), verschiedene Pyrosäuren (s. Gerbsäuren S. 279) oder sauerstoffhaltige ölige Producte (s. Benzoësäuren S. 230), Acroleïn (s. S. 220), Kreosot (s. unten) und viele andere Körper mehr. Von festen Substanzen sublimiren: Naphthalin, Anthracin, Pyren u. s. w. (s. unten), zuweilen auch Fettsäure (s. S. 206) u. s. w. Die Producte sind verschieden, je nachdem man die Hitze bei der trockenen Destillation allmälig oder plötzlich einwirken lässt. Zurück bleibt meistens eine bedeutende Menge

von Kohle, welche chemisch rein ist, wenn die zur Destillation benutzten Materialien frei von nicht flüchtigen unorganischen Bestandtheilen waren.

Werden stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Steinkohlen, Holz, Proteïnsubstanzen u. a. m. einer trockenen Destillation unterworfen, so entstehen ähnliche Producte. Ausser diesen aber sublimirt viel kohlensaures Ammoniak und es destilliren verschiedene organische Basen (s. bei den organischen Basen). Zurück bleibt stets eine stickstoffhaltige Kohle, deren Anwendung zum Abscheiden von färbenden Stoffen, zur Darstellung des Blutlaugensalzes u. s. w. allgemein bekannt ist.

A. Gasförmige Producte der trockenen Destillation.

Von den gasförmigen Producten der trockenen Destillation sind hier folgende Kohlenwasserstoffe zu erwähnen, nämlich:

1. Das Grubengas . . . = C^2H^4
2. Das Elaylgas = C^4H^4
3. Das Propylengas . . = C^6H^6
4. Das Butylengas . . . = C^8H^8.

Alle vier, besonders aber die zwei ersten Verbindungen, gehören zu den allgemeinsten und wichtigsten Producten der trockenen Destillation. Sie sind die Hauptbestandtheile des unter dem Namen Steinkohlengas, Harzgas, Holzgas so allgemein zur Beleuchtung und oft auch zur Feuerung (besonders in chemischen Laboratorien) dienenden Gases, welches sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, Harze, Fette, des Holzes u. s. w. in reichlicher Menge entwickelt. Die Methoden, nach welchen dieses Gasgemenge im Grossen in den verschiedenen Gasbereitungsanstalten bereitet wird, sind sehr verschieden und ihre Erörterung gehört rein in das Gebiet der technischen Chemie. Hier bemerken wir nur, dass in der neuesten Zeit besonders das in England patentirte *White*'sche Verfahren, Hydrocarbonprocess genannt, sehr empfohlen wird. Dasselbe beruht darauf, dass die Materialien (Steinkohle oder Harze) nicht blos für sich, sondern in einem Strome der bei der Einwirkung von Wasserdämpfen auf glühende Kohlen entstehenden Gase (Kohlenoxydgas, Kohlensäure

und Wasserstoffgas) der trockenen Destillation unterworfen werden. Das nach dem *White*'schen Verfahren dargestellte Beleuchtungsgas besitzt nach *Frankland* viele Vortheile. Es entsteht in kürzerer Zeit und in grösserer Menge aus dem gleichen Gewichte der Materialien, als das durch blosse trockene Destillation dargestellte. Ferner ist es frei von den schädlichen schwefelhaltigen und beim Verbrennen schweflige Säure bildenden Bestandtheilen des gewöhnlichen Beleuchtungsgases. Es enthält fast keine Kohlensäure, jedoch mehr Wasserstoffgas, etwas weniger Kohlenoxydgas und viel weniger Grubengas. Seine Leuchtkraft ist bedeutend (14 — 108 Procente) höher und die bei seiner Verbrennung entstehende Hitze und entweichende Kohlensäure geringer, weil es mehr Wasserstoff und weniger Kohlenstoff enthält. Bei der Darstellung des Beleuchtungsgases gilt im Allgemeinen die Regel, dass man die trockene Destillation rasch, doch bei möglichst gelinder Hitze einleitet. Je höher die Temperatur ist, desto geringer wird die Leuchtkraft des erhaltenen Gases und umgekehrt.

1. Grubengas, Sumpfluft, Methylwasserstoff $= CH^2 = C^2H^4 = C^2H^3 + H$.

Das Grubengas entsteht aus sehr vielen organischen Substanzen, wenn dieselben eine Vermoderung oder langsame Zersetzung erleiden oder wenn sie trocken destillirt werden. Es ist daher ein Hauptbestandtheil der bei der trockenen Destillation, besonders gegen das Ende derselben entweichenden gasförmigen Producte; es ist ein Hauptbestandtheil der aus den Sümpfen aufsteigenden Gase (daher sein Name Sumpfluft) und ausserdem findet es sich oft in bedeutender Menge mit atmosphärischer Luft gemengt in alten verlassenen Kohlengruben (daher sein Name Grubengas) und giebt dann zu den in Kohlenbergwerken so gefürchteten verheerenden Explosionen, sogenannten schlagenden Wettern, Veranlassung. Besucht man nämlich solche Kohlengruben mit einem brennenden Lichte, so entzündet sich das in denselben mit Luft gemengte Grubengas plötzlich in der ganzen Grube und verbrennt mit ausserordentlich heftiger Explosion, wodurch meistens das Bergwerk zerstört wird. Um den schlagenden Wettern vorzubeugen, hat *Davy* eine sehr einfache Sicherheitslampe empfohlen, welche so eingerichtet ist, dass die in derselben befindliche Oellampe von allen Seiten mit einem

feinen Drahtgeflechte umgeben ist. Kommt man mit einer solchen Lampe in eine mit Grubengas erfüllte Grube, so entsteht wohl innerhalb des Drahtgeflechtes derselben eine kleine Explosion, wodurch das Licht ausgelöscht wird; die Flamme kann aber nicht durch das Drahtgeflecht hindurchschlagen, weil sie zu rasch von diesem abgekühlt wird und es theilt sich somit die Explosion dem übrigen Raume nicht mit. — Chemisch rein erhält man das Grubengas nach *Persoz* durch Destillation eines innigen Gemenges von $10^2/_3$ Thln. geschmolzenem Barythydrat und $10^1/_3$ Thln. wasserfreiem essigsaurem Natron, oder durch Destillation eines innigen Gemenges von 2 Thln. krystallisirtem essigsaurem Natron, 2 Thln. Kalihydrat und 3 Thln. Aetzkalk.

Das Grubengas ist ein fast geruchloses, farbloses, leicht entzündliches und mit schwachblauer, nicht leuchtender Flamme verbrennendes Gas von 0,5589 spec. Gew.; bis jetzt ist es noch nicht condensirt worden. Es trägt nicht zur Leuchtkraft des Beleuchtungsgases bei und ist daher ein Bestandtheil des letzteren, dessen Bildung man möglichst zu vermeiden sucht. In Wasser ist das Grubengas nur wenig löslich. In der Weissglühhitze, sowie durch viele elektrische Schläge wird dasselbe in seine Bestandtheile zerlegt. Das Grubengas ist ganz indifferent und bildet keine Verbindungen. Wird es mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, so verbrennt es mit heftiger Explosion. Bringt man es mit Chlorgas bei Zutritt des Lichtes in Berührung, so wird es mit Explosion zersetzt. Im Finstern wird es durch das Chlor erst in Chlormethyl, dann in Chloroform und endlich in Chlorkohlenstoff $= CCl^2$ übergeführt.

2. Elaylgas, Leuchtgas, ölbildendes Gas $= C^2H^2 = C^4H^4$.

Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Anwendung: Das Elaylgas ist eines der wichtigsten Producte der trockenen Destillation der verschiedensten Substanzen. Im reinen Zustande kann man es nach *Mitscherlich* am besten erhalten, wenn man 1 Thl. Alkohol mit 4 Thln. Schwefelsäure, welche mit so viel Wasser verdünnt worden ist, dass sie bei 160° siedet, vermischt und destillirt und hierbei durch eine passende Vorrichtung so viel 80procentigen

Alkohol zufliessen lässt, dass der Siedepunkt des Gemenges immer auf 160° — 165° erhalten wird. Der Weingeist wird dann durch die Schwefelsäure vollständig in entweichendes Elaylgas und überdestillirendes Wasser zersetzt; denn 1 Aeq. Alkohol $= C^4H^6O^2$ ist $=$ 1 Aeq. Elaylgas (C^4H^4) und 2 Aeq. Wasser (2 HO).

Das Elayl ist ein farbloses, schwach, nicht angenehm riechendes, geschmackloses, in Wasser in geringer Menge auflösliches, völlig indifferentes, leicht entzündliches, mit hellleuchtender nicht russender Flamme verbrennendes Gas von 0,9852 spec. Gewicht. Das Elaylgas ist der wichtigste, die Leuchtkraft bedingende Bestandtheil des Beleuchtungsgases (s. S. 515) und die Darstellung des letzteren ist hauptsächlich darauf gerichtet, dass sich dabei viel Elayl erzeugt. Auch die Flamme der brennenden Lichter und Lampen beruht auf der Bildung von Elaylgas durch die Zersetzung, welche die verbrennenden Fette (Talg, Wachs, Stearin, Wallrath, Oel) im Dochte, der hierbei gleich einem kleinen Destillationsapparate wirkt, erleiden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Leitet man Elaylgas durch rothglühende Röhren, so zerfällt es in Sumpfluft und Kohle, welche sich als glänzend schwarze Masse abscheidet. Nach *Magnus* tritt jedoch diese Zersetzung nicht unmittelbar ein, sondern es bilden sich Sumpfluft und eine theerartig riechende Flüssigkeit, welche sich erst in der Weissglühhitze zu Kohle und Wasserstoffgas zerlegt und ein Gemenge von Naphthalin (s. dieses) mit zu diesem polymeren Substanzen ist. Der Theer (s. unten), den man also bei der Fabrikation des Steinkohlengases erhält, bildet sich auf zweierlei Weise, nämlich unmittelbar aus der Steinkohle und durch Zersetzung von schon gebildetem ölbildendem Gase.

Elayl mit den Combustoren: Das Elayl verhält sich den meisten Combustoren gegenüber, mit Ausnahme des Sauerstoffs, wie ein Radical. Es lässt sich leicht mit denselben, theils direct, theils indirect, zu sehr beständigen eigenthümlichen Verbindungen vereinigen.

Werden Elayl und Chlorgas im trockenen Zustande in einem geräumigen Ballon mit einander in Berührung gebracht, so vereinigen sie sich beinahe augenblicklich und unter Erwärmung zu einer farblosen, schweren, öligen Flüssigkeit. Wegen dieser Eigenschaft, sich mit Chlorgas zu einer Flüssigkeit zu verdichten, hat man das Elaylgas auch ölbildendes Gas genannt und die hierbei entstehende Flüssigkeit ist das Oel der holländischen Chemiker, **Chlorelayl, Chlorkohlenwasserstoff, Chlorätherin** $= C^4H^4Cl^2$. Im reinen Zustande erhält man sie, wenn man das rohe Product, das sich verdichtet, erst mit kalihaltigem Wasser wäscht und dann mehrmals über Schwefelsäure und nachher über Kalilauge

destillirt. Das reine Chlorelayl ist eine farblose, wasserhelle, ölige, sehr angenehm ätherisch riechende, durchdringend süss und gewürzhaft schmeckende, schon bei 84,9° siedende, schwer entzündliche und mit grüner stark russender Flamme verbrennende Flüssigkeit von 1,28 spec. Gew. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Man sucht das Chlorelayl zu bilden, wenn man den Gehalt des Beleuchtungsgases an Elaylgas bestimmen will. — Leitet man das Chlorelayl durch rothglühende Porzellanröhren, so zerfällt es in Chlorwasserstoffgas, Sumpfluft, Elaylgas und Kohle, welche sich ausscheidet. Lässt man auf Chlorelayl unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlorgas einwirken, oder erwärmt man das Chlorelayl mit einer weingeistigen Kalilösung, so bildet sich das **Chlorätherid, Chloraldehyden, einfach Chlorparacetyl** = C^4H^3Cl, ein farbloses, in Alkohol und Aether leicht lösliches, süsslich riechendes, bei —18° flüssig werdendes, mit grüner Flamme brennendes Gas von 2,167 spec. Gew. Wird dieses in fünffach Chlorantimon geleitet, so entzieht es diesem 2 Aeq. Chlor und verwandelt sich in **Ueberchlorätherid, dreifach Chlorparacetyl** = $C^4H^3Cl^3$, eine farblose, sehr angenehm ätherisch riechende, bei 115° siedende, mit dem Chloracetyl (s. S. 173) metamere Flüssigkeit von 1,422 spec. Gewicht. Kocht man das Ueberchlorätherid mit einer weingeistigen Kaliauflösung, so erhält man eine sehr leicht flüchtige Flüssigkeit = $C^4H^2Cl^2$, und diese nimmt, wenn sie mit Chlor in Berührung gebracht wird, wieder mehr Chlorgas auf und verwandelt sich in $C^4H^2Cl^3$ und in $C^4H^2Cl^4$. Lässt man auf diese letzten Verbindungen, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, noch mehr Chlor einwirken, so wird ihnen aller Wasserstoff entzogen und es bilden sich verschiedene Chlorkohlenstoffe (s. S. 158). Wird das Chlorelayl einige Zeit mit reinem Kalium erwärmt, so entwickelt sich allmälig Elaylgas und es bleibt Chlorkalium zurück. Wird das Chlorelayl mit einer alkoholischen Auflösung von Schwefelkalium gemischt und längere Zeit in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche eine Lösung von Schwefelelayl-Schwefelkalium ist, während Chlorkalium zu Boden fällt. Lässt man diese Flüssigkeit kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so zersetzt sie sich und es fällt **Schwefelelayl** = $C^4H^4S^2$ als amorphes, weisses, süsslich knoblauchartig riechendes und schmeckendes, in Wasser nicht, in Alkohol schwierig lösliches, bei 100° schmelzendes, mit blauer Flamme brennendes Pulver nieder. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt. Chlor und Brom bilden damit eigenthümliche neue Producte, die aber noch nicht untersucht sind. Wird das Schwefelelayl mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so wird es unter heftiger Einwirkung in eine eigenthümliche Säure, **Sulfparacetylschwefelsäure** = $C^4H^3S^5O^{14}$, welche mit Baryt ein in Wasser lösliches krystallisirbares Salz bildet, umgewandelt. Behandelt man das Chlorelayl auf analoge Weise wie oben mit zweifach Schwefelkalium, so erhält man ein Schwefelelayl = $C^4H^4S^4$ als lebhaft gelb gefärbtes Pulver, und wendet man zur Zersetzung fünffach Schwefelkalium an, so erhält man ein Schwefelelayl = $C^4H^4S^{10}$

als gelbe, zähe, elastische Masse. Behandelt man Chlorelayl mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so erhält man **Schwefelwasserstoff-Schwefelelayl, Elaylmercaptan** $= C^4H^4S^2 + 2HS$, welches jedoch nur in der weingeistigen Lösung bekannt ist und sich mit Metalloxydsalzen in analoger Weise zersetzt wie der reine Schwefelwasserstoff, indem Wasser und Schwefelmetall-Schwefelelayl $= C^4H^4S^2 + 2MeS$ entstehen.

Lässt man Elayl und Chlorgas im feuchten Zustande auf einander einwirken, so bildet sich neben dem Chlorelayl zugleich noch das **Oxychlorelayl, Chlorätheral** $= C^4H^4, ClO$, eine bei 180° siedende, farblose, aromatisch süss riechende und schmeckende, mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit.

Schüttelt man Elaylgas so lange mit Brom, als die Farbe des letztern noch verschwindet, so erhält man das **Bromelayl, Bromkohlenwasserstoff, Bromätherin** $= C^4H^4Br^2$. Dieses ist eine leicht bewegliche, aromatisch durchdringend süss riechende und schmeckende, bei 129,5° siedende, etwas unter 0° zu einer campherähnlichen Masse erstarrende Flüssigkeit von 2,164 spec. Gew. Das Bromelayl erleidet in den meisten Fällen ganz analoge Zersetzungen wie das Chlorelayl.

Leitet man Elaylgas über erwärmtes Jod, so vereinigen sich beide Körper zu **Jodelayl, Jodkohlenwasserstoff, Jodätherin** $= C^4H^4J^2$, einer in langen, weissen, glänzenden, biegsamen Nadeln krystallisirenden, durchdringend und die Augen zu Thränen reizend riechenden, Kopfschmerz bewirkenden, bei 70° schmelzenden, in höherer Temperatur grösstentheils sich zersetzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Substanz von 2,7 spec. Gew.

Bringt man trockenes Elaylgas mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung, so bildet sich die **Elaylschwefelsäure** $= C^4H^4, 2SO^3$ als weisse, krystallinische, bei 80° schmelzende Masse. Durch Wasser wird sie augenblicklich zersetzt und in Isäthionsäure (siehe Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure) umgewandelt.

Wird das Elaylgas einem Drucke von 30 Atmosphären ausgesetzt, so verdichtet sich ein grosser Theil desselben zu einer farblosen oder gelb gefärbten, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche sich jedoch nach Entfernung des Druckes nicht mehr in Elaylgas verwandelt, sondern, wie *Faraday* gezeigt hat, nun ein Gemenge von verschiedenen, durch Umwandlung des Elaylgases entstandenen Kohlenwasserstoffen ist. (Das Gas, welches *Faraday* zu diesen interessanten Versuchen anwandte, war kein reines Elaylgas, sondern durch trockene Destillation von fettem Oele in mässig glühenden Röhren erhaltenes Oelgas.) Aus diesem Gemenge hat *Faraday* folgende Kohlenwasserstoffe abgeschieden:

1) Einen bei —18° flüssigen, sich schnell in Gas verwandelnden Kohlenwasserstoff, dessen Gas leicht entzündlich ist, mit hellleuchtender Flamme brennt und ein spec. Gew. $= 1{,}86 - 1{,}93$ besitzt. Es ist das **Ditetryl** oder **Butylen** $= C^8H^8$ (s. S. 182).

2) Eine bei —18° in kleinen, weissen, bei + 5° zerfliessenden und rasch verschwindenden Nadeln krystallisirende, sonst nicht genauer untersuchte Substanz.

3) Eine erst bei 85,5° siedende, farblose, ölige, mit hellleuchtender stark russender Flamme verbrennende Flüssigkeit von 0,86 spec. Gewicht. Die Zusammensetzung derselben ist nicht genau ermittelt. Nach *Faraday* soll sie aus gleich viel Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen (vielleicht $C^{16}H^{16}$).

4) Eine bei —18° spröde, farblose, krystallinische, bei + 5,5° schmelzende, bei 85° siedende, leicht entzündliche und mit hellleuchtender russender Flamme verbrennende Substanz von 0,85 spec. Gewicht. Diese ist Benzin (s. S. 233).

3. Propylengas, Metaceten = C^6H^6.

Das Propylengas bildet sich wahrscheinlich immer neben dem Elaylgase bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Verbindungen und wird daher im Beleuchtungsgase angetroffen. Es entsteht ferner, ebenfalls gemeinschaftlich mit Elayl und zuweilen auch mit Butylen (C^8H^8), wenn man die der Ameisensäure-Reihe angehörenden Säuren von der Baldriansäure an bis zur Melissinsäure (s. S. 148) mit überschüssigem Kali-Kalk destillirt, oder wenn man die Dämpfe von Amyloxydhydrat (s. dieses) oder Aethal (s. dieses) durch lange glühende Röhren leitet.

Das Propylengas ist seinen äusseren Eigenschaften nach dem Elaylgas ganz gleich. Es bildet wie dieses mit Chlor und Brom ebenfalls flüssige Verbindungen, das **Chlorpropylen** = $C^6H^6Cl^2$ und das **Brompropylen** = $C^6H^6Br^2$.

4. Butylengas, Ditetryl = C^8H^8

ist schon beschrieben und mehrmals erwähnt worden (s. S. 182, S. 189, S. 472 und S. 520).

B. Flüssige Producte der trockenen Destillation.

Wenn man die Retorten, worin man die verschiedenen organischen Substanzen, besonders die Geschmackstoffe, Harze, Steinkohlen, das Holz u. s. w. einer trockenen Destillation unterwirft, mit gut abgekühlten Vorlagen in Verbindung setzt, so sammeln sich in diesen hauptsächlich die während der Destillation freiwerdenden, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körper, also die flüssigen Producte der trockenen Destillation an. Diese flüssigen Producte sind

ausserordentlich verschiedenartig und trennen sich gewöhnlich zunächst in zwei verschieden schwere Schichten. Die obere, leichtere, sogenannte **wässerige Schichte** enthält hauptsächlich das bei der Destillation mit übergegangene Wasser und in diesem gelöst verschiedene Säuren (Essigsäure) oder Basen (Ammoniak) oder Alkohole (Holzgeist, Xylit etc.) oder Ketone (Aceton s. S. 165) und viele andere Körper. Die untere, schwerere, ölige Schichte, der sogenannte **Theer**, enthält hauptsächlich die flüssigen Kohlenwasserstoffe und die sogenannten brenzlichen Oele, auch organische Basen (s. diese) und aufgelöste feste Substanzen. In dem Theer verschiedener gemengter Körper, besonders in dem Holztheer und Steinkohlentheer, finden sich so viele verschiedene Körper, dass es bis jetzt noch nicht möglich war, dieselben alle von einander zu trennen. Es gehören diese Untersuchungen wohl zu den schwierigsten und weitläufigsten, besonders da der bei verschiedenen Destillationen gewonnene Theer selten oder nie gleich zusammengesetzt ist und Körper, die von den einen Chemikern darin aufgefunden worden sind, von anderen nicht wieder aufgefunden werden konnten. Wird der Theer für sich einer Destillation unterworfen, so geht bei 80—180° zuerst das sogenannte **leichte Theeröl**, welches gelb gefärbt ist und auf Wasser schwimmt, über; dann folgt bei 200—230° eine dickflüssige, gelbbraun gefärbte, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, das **schwere Theeröl**, und zurück bleibt eine schwarze, amorphe, in der Kälte spröde, in der Wärme weiche, zähe und ausserordentlich klebrige, eigenthümlich riechende Masse, das wahre **Pech**. Das Pech löst sich in Alkohol und Kalilauge fast vollständig auf. Bei der trockenen Destillation giebt es hauptsächlich feste Producte, indem es sich auch als ein Gemenge von solchen betrachten lässt.

Von den flüssigen Producten der trockenen Destillation sind hier folgende zu erwähnen:

1. Das Kreosot . . = $C^{26}H^{16}O^{4}$
2. Das Kapnomor = $C^{20}H^{11}O^{2}$
3. Das Picamar . . = ?
4. Das Eupion . . = $C^{5}H^{6}$(?)
5. Das Steinkohlentheeröl
(enthält vorzüglich: Benzol, Toluol, Cumol und Cymol)
6. Das Harztheeröl
(enthält vorzüglich: Toluol, Retinyl, Retinol).

Von diesen Substanzen ist nur das Kreosot etwas bestimmter bekannt; die übrigen kennt man entweder kaum ihren Eigenschaften nach, oder sie sind wie das Steinkohlentheeröl und das Harztheeröl Gemenge von so vielen verschiedenen Stoffen, dass man bis jetzt verhältnissmässig nur wenige derselben daraus abgeschieden hat.

1. **Kreosot** $= C^{24}H^{14}O^{5}$ *(Völckel)* oder $= C^{26}H^{16}O^{4}$ *(Gorup v. Besanez).*

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Kreosot, dieses wichtigste flüssige Product der trockenen Destillation, findet sich in der Natur nicht fertig gebildet. Es entsteht hauptsächlich bei der trockenen Destillation des Buchenholzes und kann, jedoch nur schwierig, aus dem Buchenholztheer im reinen Zustande abgeschieden werden. Das schwere Theeröl (s. S. 522), welches bei der Rectification des Buchenholztheeres gewonnen wird, wird zunächst mit kohlensaurem Alkali gesättigt und das Oel, welches sich hierbei ausscheidet, wieder für sich destillirt. Zuerst gehen Producte über, welche leichter als Wasser sind; diese werden entfernt. Dann folgt hauptsächlich das im Wasser untersinkende Kreosot, das man besonders aufsammelt und zur weitern Reinigung in einer Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht auflöst, wobei sich einige brenzliche Oele auf der Oberfläche ausscheiden, welche entfernt werden. Die alkalische Kreosotlösung wird hierauf zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten aus derselben durch Zusatz von Schwefelsäure das Kreosot wieder ausgeschieden, mit Wasser gewaschen, von Neuem auf dieselbe Weise mit Kalilauge behandelt und diese Reinigungsmethode so oft wiederholt, bis sich das Kreosot ganz farblos in der Kalilauge auflöst und sich die alkalische Lösung auch beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Ansichten über die Zusammensetzung, Prüfung, Anwendung: Das reine Kreosot ist eine vollkommen farblose, an der Luft unveränderliche, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, äusserst durchdringend nach Rauch riechende, brennend schmeckende, bei —27° noch flüssig bleibende, bei 203° siedende Flüssigkeit von 1,076 spec. Gew. bei 15,5°, oder von 1,040 spec. Gew.

ausserordentlich verschiedenartig und trennen sich gewöhnlich zunächst in zwei verschieden schwere Schichten. Die obere, leichtere, sogenannte **wässerige Schichte** enthält hauptsächlich das bei der Destillation mit übergegangene Wasser und in diesem gelöst verschiedene Säuren (Essigsäure) oder Basen (Ammoniak) oder Alkohole (Holzgeist, Xylit etc.) oder Ketone (Aceton s. S. 165) und viele andere Körper. Die untere, schwerere, ölige Schichte, der sogenannte **Theer**, enthält hauptsächlich die flüssigen Kohlenwasserstoffe und die sogenannten brenzlichen Oele, auch organische Basen (s. diese) und aufgelöste feste Substanzen. In dem Theer verschiedener gemengter Körper, besonders in dem Holztheer und Steinkohlentheer, finden sich so viele verschiedene Körper, dass es bis jetzt noch nicht möglich war, dieselben alle von einander zu trennen. Es gehören diese Untersuchungen wohl zu den schwierigsten und weitläufigsten, besonders da der bei verschiedenen Destillationen gewonnene Theer selten oder nie gleich zusammengesetzt ist und Körper, die von den einen Chemikern darin aufgefunden worden sind, von anderen nicht wieder aufgefunden werden konnten. Wird der Theer für sich einer Destillation unterworfen, so geht bei 80—180° zuerst das sogenannte **leichte Theeröl**, welches gelb gefärbt ist und auf Wasser schwimmt, über; dann folgt bei 200—230° eine dickflüssige, gelbbraun gefärbte, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, das **schwere Theeröl**, und zurück bleibt eine schwarze, amorphe, in der Kälte spröde, in der Wärme weiche, zähe und ausserordentlich klebrige, eigenthümlich riechende Masse, das wahre **Pech**. Das Pech löst sich in Alkohol und Kalilauge fast vollständig auf. Bei der trockenen Destillation giebt es hauptsächlich feste Producte, indem es sich auch als ein Gemenge von solchen betrachten lässt.

Von den flüssigen Producten der trockenen Destillation sind hier folgende zu erwähnen:

1. Das Kreosot . . = $C^{26}H^{16}O^4$
2. Das Kapnomor = $C^{20}H^{11}O^2$
3. Das Picamar . . = ?
4. Das Eupion . . = C^5H^6 (?)
5. Das Steinkohlentheeröl

(enthält vorzüglich: Benzol, Toluol, Cumol und Cymol)

6. Das Harztheeröl

(enthält vorzüglich: Toluol, Retinyl, Retinol).

Von diesen Substanzen ist nur das Kreosot etwas bestimmter bekannt; die übrigen kennt man entweder kaum ihren Eigenschaften nach, oder sie sind wie das Steinkohlentheeröl und das Harztheeröl Gemenge von so vielen verschiedenen Stoffen, dass man bis jetzt verhältnissmässig nur wenige derselben daraus abgeschieden hat.

1. Kreosot = $C^{24}H^{14}O^{5}$ *(Völckel)* oder = $C^{26}H^{16}O^{4}$ *(Gorup v. Besanez).*

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Kreosot, dieses wichtigste flüssige Product der trockenen Destillation, findet sich in der Natur nicht fertig gebildet. Es entsteht hauptsächlich bei der trockenen Destillation des Buchenholzes und kann, jedoch nur schwierig, aus dem Buchenholztheer im reinen Zustande abgeschieden werden. Das schwere Theeröl (s. S. 522), welches bei der Rectification des Buchenholztheeres gewonnen wird, wird zunächst mit kohlensaurem Alkali gesättigt und das Oel, welches sich hierbei ausscheidet, wieder für sich destillirt. Zuerst gehen Producte über, welche leichter als Wasser sind; diese werden entfernt. Dann folgt hauptsächlich das im Wasser untersinkende Kreosot, das man besonders aufsammelt und zur weitern Reinigung in einer Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht auflöst, wobei sich einige brenzliche Oele auf der Oberfläche ausscheiden, welche entfernt werden. Die alkalische Kreosotlösung wird hierauf zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten aus derselben durch Zusatz von Schwefelsäure das Kreosot wieder ausgeschieden, mit Wasser gewaschen, von Neuem auf dieselbe Weise mit Kalilauge behandelt und diese Reinigungsmethode so oft wiederholt, bis sich das Kreosot ganz farblos in der Kalilauge auflöst und sich die alkalische Lösung auch beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Ansichten über die Zusammensetzung, Prüfung, Anwendung: Das reine Kreosot ist eine vollkommen farblose, an der Luft unveränderliche, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, äusserst durchdringend nach Rauch riechende, brennend schmeckende, bei —27° noch flüssig bleibende, bei 203° siedende Flüssigkeit von 1,076 spec. Gew. bei 15,5°, oder von 1,040 spec. Gew.

bei 11,5° (nach *Gorup v. Besanez*). Es wirkt sehr ätzend und giftig; Thiere werden von 5—10 Tropfen Kreosot in kurzer Zeit unter Convulsionen getödtet. Es lässt sich ohne Zersetzung destilliren. In Wasser löst es sich nur in geringer Menge auf zu einer brennend scharf schmeckenden Flüssigkeit, welche unter dem Namen Kreosot-Wasser als blutstillendes Mittel angewandt wird. Es kann übrigens selbst ungefähr $^1/_{10}$ Wasser aufnehmen und ist überhaupt ein Lösungsmittel für Phosphor, Schwefel, Boraxsäure, verschiedene Salze, Kupferoxyd, viele organische Säuren, sämmtliche organische Basen, viele Farbstoffe, fette und ätherische Oele, viele Harze (Kautschuck wird nicht aufgelöst) und andere Körper mehr. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Kreosot bringt Eiweiss und Blut augenblicklich zum Gerinnen und zeichnet sich ganz besonders dadurch aus, dass es sämmtliche Proteïnsubstanzen, indem es sich mit denselben gleichsam vereinigt, in einen Zustand überführt, in welchem sie der Fäulniss auf ewige Zeiten widerstehen. Es wirkt also im höchsten Grade fäulnisswidrig. Die Beständigkeit des geräucherten Fleisches beruht darauf, dass im Rauche stets Kreosot vorkömmt, mit welchem sich das Fleisch imprägnirt und durch welches es vor der Fäulniss bewahrt wird. Dass die alten Egypter ihre Leichen durch Eintauchen in Holzessig vor der Verwesung schützen konnten, hat seinen einfachen Grund darin, dass der rohe Holzessig stets Kreosot enthält.

Man hat geglaubt, dass das Kreosot identisch oder homolog mit dem Spirol (s. S. 252) sei. Dieses ist jedoch ein Irrthum, der darauf beruht, dass das im Handel vorkommende Kreosot gewöhnlich sehr unrein oder kein Kreosot, sondern wirkliches Spirol ist, was man nach *Gorup v. Besanez* leicht entdecken kann, wenn man eine wässerige Lösung des zu prüfenden Kreosots mit Eisenchloridlösung versetzt. Reines Kreosot verändert sich dabei nicht; war aber Spirol zugegen, so entsteht eine blau-violette Färbung und hinterher eine weissliche Trübung. Früher hielt man das Kreosot auch für isomer mit dem Anisol (s. S. 260), doch ist dies durch die neuesten Untersuchungen widerlegt worden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Kreosot ist leicht entzündlich und verbrennt mit hellleuchtender russender Flamme. Wird es mit Kalium zusammengebracht, so soll es mit diesem unter

Wasserstoffgasentwicklung eine Verbindung = $KO, C^{14}H^{7}O$ (?) bilden. Wird es mit einem Tannen- oder Fichtenholzspahn, der vorher in Salzsäure eingetaucht war, in Berührung gebracht, so färbt es denselben nicht im Geringsten blau oder violett. In Ammoniak ist das Kreosot ohne Zersetzung löslich. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Kreosot in Oxalsäure umgewandelt. Lässt man Kreosot tropfenweise auf frisch gefälltes Silberoxyd fallen, so erhitzt es sich damit bis zur Entzündung und Explosion und es bleibt metallisches Silber und oxalsaures Silberoxyd zurück. Setzt man Silberoxyd in kleinen Portionen zu überschüssigem Kreosot, so scheiden sich unter Erwärmung und Gasentwicklung Silber und Silberoxyd aus, und es entsteht eine braune Flüssigkeit, welche zuletzt syrupdick und dunkelroth wird und aus zwei eigenthümlichen aromatisch riechenden Harzen besteht. Erwärmt man salpetersaures Silberoxyd mit Kreosot, so erhält man einen schönen Silberspiegel. Auch Gold, Platin und Quecksilber-Verbindungen werden dadurch reducirt. Das Kreosot ist nach *Völckel* sehr leicht und vollständig nicht nur in concentrirter, sondern auch in gewöhnlicher Essigsäure auflöslich und die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter schwacher Erwärmung zu einer Flüssigkeit, welche sich schön purpurviolett färbt. Durch Chlorgas wird das Kreosot erst milchig getrübt, dann braunroth und endlich purpurroth gefärbt.

Giesst man Kreosot zu einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so erfolgt nach *Gorup v. Besanez* eine sehr stürmische Einwirkung. Die Masse wird hierbei erst roth und zähe wie Vogelleim, später hell grünlichgelb und es scheidet sich eine krystallinische Substanz, das **Hexachlorxylon** = $C^{26}H^{6}Cl^{6}O^{6}$ aus, welches durch Auswaschen mit kaltem und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Das Hexachlorxylon krystallisirt in schönen, goldglänzenden, gelben, leichten, idioelektrischen, zu einem blassgelben Pulver zerreiblichen, schwach aromatisch riechenden, in Wasser und kaltem Alkohol nicht, in siedendem Alkohol etwas, in Aether leicht löslichen, als rhombische Tafeln erscheinenden Schüppchen. Bei 120° beginnt es zu sublimiren und zeigt dann ein sehr schönes Irisiren; bei 180—190° sublimirt es vollständig; wird es aber rasch erhitzt, so zersetzt es sich und es sublimiren kupferrothe Nadeln. Das Hexachlorxylon hat sehr viele Aehnlichkeit mit dem Chloranil (s. S. 142), von welchem es sich aber dadurch unterscheidet, dass es durch Schwefelsäure zersetzt wird. Wird das Hexachlorxylon mit schwefliger Säure und Wasser behandelt, so verwandelt es sich in **Hexachlorhydroxylon** = $C^{26}H^{10}Cl^{6}O^{6}$, einen in zolllangen, blonden, glasglänzenden, bei 180° sublimirenden, in Wasser und verdünntem Alkohol wenig, in concentrirtem Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln mit schiefen Endflächen krystallisirenden Körper. Das Hexachlorhydroxylon wird durch verdünnte Kalilauge erst prachtvoll chromgrün, später braunroth gefärbt; es scheidet beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber aus und verwandelt sich in eine in violetten Krystallen erscheinende Substanz, in welche es durch sehr viele Reagentien übergeführt wird, besonders durch ein Ge-

menge von Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser, Behandeln mit Essigsäure u. s. w. Durch Salpetersäure wird es in eine gelbe Substanz umgewandelt. Es scheint analog mit den Zersetzungsproducten der Chinasäure zu sein (s. S. 142). Das **violette Hexachlorhydroxylon** = $C^{26}H^{12}Cl^{6}O^{10}$ besteht aus dunkelrothen, fast schwarzen, bei auffallendem Lichte schwarzgrün schillernden, geruchlosen, beissend schmeckenden, in kaltem Wasser nicht, in kochendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht, in Kali und Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslichen, prismatischen Krystallen.

Ausser dem Hexachlorxylon entstehen bei der Einwirkung des Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf das Kreosot noch andere Körper, welche durch Eindampfen der braunen Mutterlauge erhalten werden können. Von diesen ist besonders hervorzuheben das **Pentachlorxylon** = $C^{26}H^{7}Cl^{5}O^{6}$, welches in grossen, blassgoldgelben, prachtvoll glasglänzenden, ohne Zersetzung sublimirbaren, in Wasser nicht, in Alkokol und Aether leicht, in Ammoniak mit violetter Farbe löslichen, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Vermischt man nach *Völckel* reines wasserfreies Kreosot mit fein geriebenem, frisch ausgeglühtem Kalk, so bemerkt man weder eine Erwärmung, noch eine Einwirkung. Erwärmt man das Gemenge, so geht erst beim Siedepunkte des Kreosots eine farblose Flüssigkeit über, welche reines unverändertes Kreosot ist. Steigert man hierauf die Temperatur, so wird das mit dem Kalk verbundene Kreosot zersetzt und es destillirt beim Erhitzen über freiem Feuer eine gelb gefärbte ölartige Flüssigkeit, wahrscheinlich Kapnomor (s. dieses), in geringer Menge, während sich der Rückstand in der Retorte mehr und mehr schwärzt. Zuletzt entweichen mit hellleuchtender Flamme brennbare Gase.

Verbindungen: Das Kreosot ist verbindungsfähig und lässt sich besonders mit einigen Basen vereinigen. Nach *Völckel* erhält man Kreosot-Bleioxyd = $3\,PbO, C^{24}H^{13}O^{4}$, wenn man eine ammoniakalische Auflösung von Kreosot mit einer verdünnten, mit Ammoniak versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Der erhaltene Niederschlag ist weiss, er wird schnell gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. *Gorup v. Besanez* hat keine bestimmt zusammengesetzte Verbindung mit Bleioxyd darstellen können. Nach ihm bildet das Kreosot auch mit Kali keine Verbindung.

2. Kapnomor, Capnomor = $C^{20}H^{11}O^{2}$ *(Völckel)*.

Das Kapnomor ist zuerst von *Reichenbach* in dem Buchenholztheer aufgefunden worden. Es findet sich nach *Völckel* auch im rohen Kreosot, hängt diesem hartnäckig an und kann daraus auf folgende Weise abgeschieden werden. Das rohe

Kreosot wird mit verdünnter überschüssiger Kalilauge destillirt; das hierbei mit dem Wasser übergehende farblose Oel abgenommen und noch einige Male zur Entfernung des Kreosots mit Kalilauge destillirt; dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um es von einer kleinen Menge von organischer Basis zu befreien, und zuletzt über Chlorcalcium entwässert und für sich destillirt.

Das Kapnomor ist eine farblose, wasserhelle, angenehm gewürzhaft riechende, erst schwach, später unerträglich schmeckende, bei 200—208° siedende, auf Papier einen rasch verschwindenden Fettfleck erzeugende, bei —21° noch nicht fest werdende, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen u. s. w. leicht lösliche Flüssigkeit von 0,998 spec. Gew. bei 15,5°.

Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Kapnomor schwach gelblich. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit purpurrother Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung, indem eine gepaarte Säure entsteht. Nach *Völckel* entsteht das Kapnomor durch Zersetzung des Kreosots unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure; denn 1 Aeq. Kreosot = $C^{24}H^{14}O^{5}$ ist = 1 Aeq. Kapnomor = $C^{20}H^{11}O^{2}$ und 1 Aeq. Essigsäure = $C^{4}H^{3}O^{3}$.

3. **Picamar = ?**

Das Picamar wurde von *Reichenbach* in dem schweren Theeröl des Buchenholztheeres aufgefunden. *Völckel* konnte es nicht darin auffinden. Es ist eine farblose, klare, dickflüssige, eigenthümlich nicht unangenehm riechende, intensiv bitter schmeckende, bei —16° krystallinisch erstarrende, bei 270° siedende Flüssigkeit. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es sich mit den Alkalien zu blättrig krystallinischen Salzen vereinigt.

4. **Eupion = $C^{5}H^{6}$ (?) oder = $C^{x}H^{x}$ (?)**

Das Eupion ist ein Product der trockenen Destillation sehr vieler Körper und entsteht besonders auch, wenn man auf verschiedene sogenannte Brandöle Schwefelsäure einwirken lässt. Es scheint jedoch durchaus kein reiner Körper, sondern ein blosses Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein und wird gewöhnlich als farblose, das Licht wenig brechende, angenehm riechende, ganz indifferente, schon bei 47° siedende Flüssigkeit von 0,82 spec. Gew. beschrieben.

5. Steinkohlentheeröl, Steinkohlenöl.

Wenn man den Steinkohlentheer einer fractionirten Destillation unterwirft und das hierbei zuerst übergehende leichte Theeröl nochmals destillirt, so ist das erste Destillat, das sogenannte Steinkohlenöl, eine wasserhelle, farblose oder gelblich gefärbte, stark und unangenehm nach Steinöl riechende, leicht und mit hellleuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, welche besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass sie das Kautschuck leicht auflöst. Das Steinkohlenöl wird an mehreren Orten auch als Beleuchtungsmaterial, besonders zur Strassenbeleuchtung verwendet. Jedenfalls ist es ein Gemenge sehr vieler, meist aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehender Verbindungen. *Mansfield* hat darin besonders Benzol (s. S. 233), Toluol (s. S. 255), Cumol (s. S. 269) und Cymol (s. S. 272) aufgefunden.

6. Harztheeröl, Harzöl.

Wenn man den Harztheer einer fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man hierbei zuerst wieder das leichte Theeröl und destillirt man dieses mehrmals fractionirt, so erhält man zunächst: 1) das Toluol (s. S. 255), dann 2) das **Retinyl** = $C^{18}H^{12}$ (dieses ist gleich zusammengesetzt mit dem Cumin, s. S. 269). Das Retinyl ist eine farblose, wasserhelle, eigenthümlich riechende, bitter und stechend schmeckende, bei 150° siedende Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. 3) Das **Retinol** = $C^{16}H^{8}$, eine farblose, geruch- und geschmacklose, mit Schwefelsäure vermischt sich grün färbende, bei 238° siedende Flüssigkeit. Ausser den angeführten noch mehrere andere Substanzen (s. unten Retisteren).

C. Feste Producte der trockenen Destillation.

Die festen Producte der trockenen Destillation finden sich im Theere (s. S. 522) grösstentheils in den verschiedenen Brandölen aufgelöst und bleiben als schwerflüchtige Substanzen bei der Destillation des Theeres im Peche (s. S. 522) zurück, aus welchem sie erst in höherer Temperatur ausgetrieben werden können. Ein Theil derselben verdichtet sich oft auch bei der trockenen Destillation selbst im Halse der Retorten.

Von den festen Producten der trockenen Destillation, welche meistens nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, erwähnen wir hier folgende:

1. Naphthalin . = $C^{20}H^{8}$
2. Anthracin . = $C^{30}H^{12}$
3. Pyren . . . = $C^{30}H^{12}$
4. Chrysen . . = $C^{42}H^{14}$
5. Retisteren . = $C^{32}H^{14}$
6. Paraffin . . = $C^{24}H^{24}$
7. Pyroxanthin = $C^{21}H^{9}O^{4}$
8. Pittakal
9. Cedriret
10. Rosolsäure und Brunolsäure.

1. Naphthalin, Naphtalin = $C^{10}H^{4}$ oder = $C^{20}H^{8}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Naphtalin, dieses durch seine ausserordentlich vielen Zersetzungen besonders ausgezeichnete und interessante Destillationsproduct, findet sich in der Natur nie fertig gebildet. Es entsteht aber bei der trockenen Destillation fast aller und selbst sehr einfach zusammengesetzter organischer Verbindungen, wie der Essigsäure, des Alkohols u. s. w., wenn dabei eine lebhafte Rothglühhitze angewandt wurde. Selbst das Elaylgas verwandelt sich theilweise in Naphtalin, wenn man es durch rothglühende Röhren leitet (s. S. 518). Zu Reindarstellung des Naphtalins benutzt man gewöhnlich den Steinkohlentheer. Von 6 Theilen desselben destillirt man 3 Theile ab. Das erhaltene Destillat kühlt man auf 0° ab und leitet mehrere Tage lang Chlorgas durch dasselbe, wobei sich angenehm riechende salzsäurehaltige Dämpfe entwickeln, während sich die zurückbleibende Masse ganz schwarz färbt. Diese wird zur Entfernung der Salzsäure erst mit Wasser geschüttelt, destillirt und das Uebergegangene auf —10° abgekühlt, wobei unreines Naphtalin herauskrystallisirt und dann durch anhaltendes Waschen mit kaltem Weingeist, Pressen zwischen Papier und Sublimiren oder Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollständig gereinigt wird.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Naphtalin erscheint, wenn man es durch Sublimation erhalten hat,

in sehr lockern glänzenden Krystallflittern; aus Alkohol krystallisirt es in schönen, farblosen, wasserhellen, rhombischen Blättchen, welche fettglänzend sind und oft in allen Regenbogenfarben spielen. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt gewürzhaft brennend, schmilzt bei 79° und hat dann ein spec. Gew. = 1,048. Bei 212° siedet es, sublimirt ohne eine Zersetzung zu erleiden und zerfällt überhaupt erst, wenn es durch stark weissglühende Röhren geleitet wird, in Wasserstoffgas und in Kohle. Es ist in Wasser nicht, in kaltem Weingeist wenig, in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, auch in Essigsäure leicht auflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Naphtalin ist sehr beständig; dennoch ist es sehr geneigt, bei der Einwirkung verschiedener Agentien unter Beibehaltung seines ursprünglichen Typus in verschiedene Substitutionsproducte überzugehen.

Naphtalin und Chlor:

Das Naphtalin lässt sich mit Chlor theils in mehreren Verhältnissen vereinigen, theils zersetzt es sich damit zu verschiedenen Substitutionsproducten.

1. **Naphtalinbichlorid, zweifach Chlornaphtalin** = $C^{20}H^{8}, Cl^{2}$ entsteht, wenn man so lange Chlorgas über Naphtalin leitet, bis sich dieses in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Die Flüssigkeit wird in Aether gelöst, die Lösung auf —18° abgekühlt, von dem auskrystallisirten vierfach Chlornaphtalin getrennt, mit Alkohol versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Naphtalinbichlorid als ölige, gelbliche, im Wasser untersinkende, unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit zurückbleibt. Es lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit grün gesäumter russender Flamme. Wird es für sich oder mit Kalilauge destillirt, so zersetzt es sich und man erhält die **Chlornaphtalase, Monochlornaphtalin** = $C^{20}H^{7}Cl$ als farblose, klare, ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen mit ihrem doppelten Volumen englischer Schwefelsäure auf 140° nach einiger Zeit in eine butterartige Säure, die **Chlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^{6}, SO^{2}, Cl + SO^{3}$, umwandelt. Kocht man das Naphtalinbichlorid mehrere Tage lang mit Salpetersäure, so erhält man die **Oxychlornaphtalose** = $C^{20}H^{5}O^{3}, Cl^{2}$, eine gelbe, krystallinische, glänzende, bei 98° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirende Substanz, welche beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in die **Chlornaphtalinsäure** = $C^{20}H^{5}O^{6}, Cl$ übergeht. Diese krystallisirt in zarten, gelben, glänzenden, bei 200° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen und zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit den Metalloxyden meistens in Wasser schwer oder nicht lösliche, gelb bis carminroth gefärbte, schöne Salze bildet. Zugleich mit der Oxychlornaphtalose bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalinbichlorid auch die **Oxychlornaphtalenose** = $C^{9}H^{4}O, Cl^{3}$, eine in farblosen sehr lebhaft glänzenden Krystallen erscheinende Substanz.

2. **Naphtalintetrachlorid, vierfach Chlornaphtalin** = $C^{20}H^8, Cl^4$ bildet sich, wenn man über reines Naphtalin bei 60° so lange Chlorgas leitet, bis nichts mehr absorbirt wird. Die erhaltene Masse wird erst mit kaltem Aether behandelt und der Rückstand in kochendem Aether aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung erhält man das reine Naphtalintetrachlorid in farblosen, durchsichtigen, bei 160° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen, hauptsächlich nur in kochendem Aether löslichen, rhomboïdalen Tafeln. *Laurent* hat jedoch auch ein sogenanntes **b. Naphtalintetrachlorid** = $C^{20}H^8Cl^4$ dargestellt, welches sich schon in Alkohol und noch leichter in Aether auflöst und das in farblosen, zu Kugeln vereinigten, geruchlosen Blättchen krystallisirt. Wird das Naphtalintetrachlorid mit Kalilauge destillirt, so erhält man verschiedene Modificationen von **Chlornaphtalese, Dichlornaphtalin** = $C^{20}H^6Cl^2$, welche farblos, geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und flüchtig sind und sich mit Chlor und Brom in verschiedenen Verhältnissen verbinden lassen, zu $C^{20}H^6Cl^6$ und zu $C^{20}H^6Cl^{10}$, welche beiden Verbindungen in farblosen, geruch- und geschmacklosen, glänzenden Prismen krystallisiren. Schmilzt man die Chlornaphtalese mit Schwefelsäure zusammen, so erhält man die **Dichlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^5, SO^2, Cl^2 + SO^3$ als butterartige Masse. Lässt man auf das Naphtalintetrachlorid Salpetersäure einwirken, so bilden sich verschiedene neue Verbindungen, besonders die schon erwähnte Chlornaphtalinsäure (s. S. 530), sowie auch die merkwürdige Phtalsäure (s. unten).

3. **Chlornaphtalise, Trichlornaphtalin** = $C^{20}H^5Cl^3$. Dieses bildet sich besonders bei der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Naphtalinbichlorid unter Mitwirkung der Wärme und des Sonnenlichtes. Es ist farblos, geruchlos, lässt sich wie Wachs kneten, schmilzt bei 75° und erstarrt krystallinisch, lässt sich bei 200° unverändert sublimiren und löst sich besonders leicht in Aether. In heisser rauchender Schwefelsäure löst es sich und vereinigt sich damit zu **Trichlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^4, SO^2, Cl^3 + SO^3$, welche krystallisirbar ist und mit den Basen krystallisirbare Salze bildet. Die Chlornaphtalise soll übrigens in sieben verschiedenen Modificationen bestehen.

4. **Chlornaphtaluse, Tetrachlornaphtalin** = $C^{20}H^4Cl^4$. Dieses bildet sich, wenn man Naphtalin bei ungefähr 150° so lange mit Chlorgas behandelt, als noch Chlorwasserstoffgas entweicht; es krystallisirt in vier- bis sechsseitigen Nadeln, schmilzt bei 126°, lässt sich unverändert sublimiren, ist ebenfalls in verschiedenen Modificationen bekannt und verwandelt sich beim Auflösen in heisser rauchender Schwefelsäure in die **Tetrachlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^3, SO^2, Cl^4 + SO^3$, welche sich auch mit den Basen vereinigen lässt.

Durch die Einwirkung von Chlor auf das Naphtalin entstehen daher folgende Producte:

Naphtalinbichlorid . . = $C^{20}H^8Cl^2$
Naphtalintetrachlorid = $C^{20}H^8Cl^4$.

Diese lassen sich weiter zersetzen in:

Monochlornaphtalin . . = $C^{20}H^7Cl$
Dichlornaphtalin = $C^{20}H^6Cl^2$

Trichlornaphtalin . . . = $C^{20}H^{5}Cl^{3}$
Tetrachlornaphtalin . . = $C^{20}H^{4}Cl^{4}$

und ausserdem in:

Oxychlornaphtalose . . = $C^{20}H^{5}, O^{2}, Cl^{2}$
Chlornaphtalinsäure . = $C^{20}H^{5}, O^{6}, Cl$
Oxychlornaphtalenose = $C^{9}\ H^{4}\ O\ Cl^{3}$

Diese geben mit Schwefelsäure folgende gepaarte Verbindungen:

Monochlorsulfonaphtalinsäure . . = $C^{20}H^{6}, SO^{2}, Cl + SO^{3}$
Dichlorsulfonaphtalinsäure . . . = $C^{20}H^{5}, SO^{2}, Cl^{2} + SO^{3}$
Trichlorsulfonaphtalinsäure . . = $C^{20}H^{4}, SO^{2}, Cl^{3} + SO^{3}$
Tetrachlorsulfonaphtalinsäure . = $C^{20}H^{3}, SO^{2}, Cl^{4} + SO^{3}$.

Naphtalin und Brom:

Das Naphtalin verhält sich zu Brom durchaus analog wie zu Chlor, was besonders durch die neueren Untersuchungen von *Laurent* bewiesen worden ist; es lässt sich daher ein ganz analoges Schema von Zersetzungsproducten aufstellen wie beim Chlor, doch gestattet der Raum dieses Werkes eine nähere Betrachtung dieser Körper nicht.

Naphtalin und Salpetersäure:

Lässt man die Salpetersäure auf das Naphtalin einwirken, so bilden sich eine ganze Reihe von verschiedenen Substitutions- und eigentlichen Zersetzungsproducten:

1. **Nitronaphtalase, Nitronaphtalin** = $C^{20}H^{7}NO^{4}$. Dieses entsteht, wenn man 1 Thl. Naphtalin mit 5—6 Thln. käuflicher Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. unter öfterem Umrühren einige Zeit digerirt, wobei sich reines Nitronaphtalin ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ganz rein erhalten wird. Das Nitronaphtalin krystallisirt in schwefelgelben, bei 43° schmelzenden, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen, neutral reagirenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, vierseitigen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so detonirt es mit rothem Feuer. Destillirt man es mit acht Theilen Aetzkalk, so giebt es ein Destillat, welches grösstentheils aus **Oxynaphtalin** = $C^{20}H^{7}O$, einer krystallinischen, gelben, bei 250° schmelzenden, in höherer Temperatur in gelben Dämpfen ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether nicht, in Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe löslichen Substanz, besteht. Kocht man das Nitronaphtalin mit einer alkoholischen Kalilösung und tropft man hierzu Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann blau und zuletzt violett. Durch Chlor wird das Nitronaphtalidin in das Tetrachlornaphtalin = $C^{20}H^{4}Cl^{4}$ übergeführt, ähnlich wirkt auch Brom. — Durch Salpetersäure wird es zu den folgenden Substanzen oxydirt. Durch Schwefelsäure wird es in die **Nitrosulfonaphtalinsäure** = $HO, C^{20}H^{6}, (SO^{2}), (NO^{4}) + SO^{3}$ verwandelt, welche auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfonaphtalinsäure (s. unten) entsteht. Kocht man nach *Zinin* 1 Thl. Nitronaphtalin mit 10 Thln. starkem Weingeist unter Zusatz von so viel Ammoniak, als zur Lösung nöthig ist und sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, so scheiden sich Krystalle von Schwefel aus und beim Destilliren der filtrirten alkoholischen Lösung geht erst der Weingeist und später eine flüchtige organische Basis, das **Naphtalidin, Naphtalidam** = $C^{20}H^{9}N$ über. Dieses krystallisirt in weissen, zarten, seidenglänzenden, eigenthümlich unangenehm riechenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, bei 50° schmelzenden, bei 300° ohne Zersetzung als ölige, erst

nach längerer Zeit erstarrende Flüssigkeit sublimirenden, beim Erhitzen an der Luft mit gelber stark russender Flamme verbrennenden, flachen Nadeln. Es reagirt nicht alkalisch, doch kann es mit *allen* Säuren weisse, krystallinische, in Wasser meistens lösliche Salze bilden. Lässt man das Naphtalidin an der Luft liegen, besonders im geschmolzenen Zustande, so färbt es sich violett. Durch concentrirte Salpetersäure werden sowohl das reine Naphtalidin, sowie die Salze desselben zuerst dunkelviolett-roth gefärbt und dann in braunes Pulver umgewandelt. Unterwirft man oxalsaures Naphtalidin = $C^{20}H^{9}N, HO + C^{2}O^{3}$ der trockenen Destillation, so schmilzt das Salz, verliert Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure und man erhält das **Naphtalidam-Carbamid** = $C^{21}H^{8}NO$, eine weisse, leichte, am Licht roth werdende, bei 300° unter theilweiser Zersetzung destillirende, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol wenig lösliche, in microscopischen Nadeln krystallisirende Substanz. Lässt man Schwefelkohlenstoff auf eine verdünnte Lösung von Naphtalidin in absolutem Alkohol einwirken, so erhält man **Schwefelnaphtalidam-Carbamid** = $C^{21}H^{8}NS$ in farblosen, glänzenden, in Wasser und Alkohol unlöslichen Nadeln. Nach *Piria* geben das Naphtalidin und die Naphtalidinsalze mit Eisensesquichlorid, Chlorgold, salpetersaurem Silberoxyd und anderen oxydirenden Substanzen einen erst blauen, später purpurfarbig werdenden Niederschlag eines amorphen, besonders in Aether leicht löslichen Productes, des **Naphtameïns**, dessen Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt ist.

Werden nach *Piria* 200 Gr. Nitronaphtalin in 1000 Gr. Alkohol gelöst und dann hierzu 1000 Gr. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 spec. Gew. unter fortwährendem Erwärmen und Umrühren zugesetzt, so wird das Gemenge erst roth, dann gelb und es scheidet sich zweifach schwefligsaures Ammoniak als krystallinische Kruste aus. Die saure Masse wird bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch die Lösung wieder klar wird. Sie wird dann so lange gekocht, bis sie sich in Wasser klar auflöst. Hierbei bilden sich gewöhnlich zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die untere eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem und überschüssigem schwefligsaurem Ammoniak, die obere dagegen eine alkoholische Lösung mehrerer aus dem Nitronaphtalin entstandener Zersetzungsproducte ist. Diese letztere wird abgenommen, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und in die Kälte gestellt, wobei sich orangegelbe Blätter von thionaphtamsaurem Ammoniak ausscheiden, während in der Lösung naphtionsaures Ammoniak bleibt. Zur Darstellung der **Naphtionsäure** = $HO, C^{20}H^{8}NS^{2}O^{5} + aq.$ versetzt man die das naphtionsaure Ammoniak enthaltende Mutterlauge mit überschüssiger Salzsäure, wäscht den Niederschlag der dadurch ausgefällten Naphtionsäure mit Wasser und Alkohol und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Die reine Naphtionsäure ist eine weisse, krystallinische, geruch- und geschmacklose, in Wasser und Alkohol in der Kälte nicht, in der Siedhitze etwas lösliche, Lackmuspapier röthende Substanz. Sie sättigt die Basen, selbst die Alkalien vollkommen, treibt selbst die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus und bildet farblose, in Wasser lösliche, schön krystal-

in sehr lockern glänzenden Krystallflittern; aus Alkohol krystallisirt es in schönen, farblosen, wasserhellen, rhombischen Blättchen, welche fettglänzend sind und oft in allen Regenbogenfarben spielen. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt gewürzhaft brennend, schmilzt bei 79° und hat dann ein spec. Gew. = 1,048. Bei 212° siedet es, sublimirt ohne eine Zersetzung zu erleiden und zerfällt überhaupt erst, wenn es durch stark weissglühende Röhren geleitet wird, in Wasserstoffgas und in Kohle. Es ist in Wasser nicht, in kaltem Weingeist wenig, in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, auch in Essigsäure leicht auflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Naphtalin ist sehr beständig; dennoch ist es sehr geneigt, bei der Einwirkung verschiedener Agentien unter Beibehaltung seines ursprünglichen Typus in verschiedene Substitutionsproducte überzugehen.

Naphtalin und Chlor:

Das Naphtalin lässt sich mit Chlor theils in mehreren Verhältnissen vereinigen, theils zersetzt es sich damit zu verschiedenen Substitutionsproducten.

1. **Naphtalinbichlorid, zweifach Chlornaphtalin** = $C^{20}H^{8}, Cl^{2}$ entsteht, wenn man so lange Chlorgas über Naphtalin leitet, bis sich dieses in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Die Flüssigkeit wird in Aether gelöst, die Lösung auf —18° abgekühlt, von dem auskrystallisirten vierfach Chlornaphtalin getrennt, mit Alkohol versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Naphtalinbichlorid als ölige, gelbliche, im Wasser untersinkende, unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit zurückbleibt. Es lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit grün gesäumter russender Flamme. Wird es für sich oder mit Kalilauge destillirt, so zersetzt es sich und man erhält die **Chlornaphtalase, Monochlornaphtalin** = $C^{20}H^{7}Cl$ als farblose, klare, ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen mit ihrem doppelten Volumen englischer Schwefelsäure auf 140° nach einiger Zeit in eine butterartige Säure, die **Chlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^{6}, SO^{2}, Cl + SO^{3}$, umwandelt. Kocht man das Naphtalinbichlorid mehrere Tage lang mit Salpetersäure, so erhält man die **Oxychlornaphtalose** = $C^{20}H^{5}O^{3}, Cl^{2}$, eine gelbe, krystallinische, glänzende, bei 98° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirende Substanz, welche beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in die **Chlornaphtalinsäure** = $C^{20}H^{5}O^{6}, Cl$ übergeht. Diese krystallisirt in zarten, gelben, glänzenden, bei 200° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen und zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit den Metalloxyden meistens in Wasser schwer oder nicht lösliche, gelb bis carminroth gefärbte, schöne Salze bildet. Zugleich mit der Oxychlornaphtalose bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalinbichlorid auch die **Oxychlornaphtalenose** = $C^{9}H^{4}O, Cl^{3}$, eine in farblosen sehr lebhaft glänzenden Krystallen erscheinende Substanz.

2. **Naphtalintetrachlorid, vierfach Chlornaphtalin** = $C^{20}H^8, Cl^4$ bildet sich, wenn man über reines Naphtalin bei 60° so lange Chlorgas leitet, bis nichts mehr absorbirt wird. Die erhaltene Masse wird erst mit kaltem Aether behandelt und der Rückstand in kochendem Aether aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung erhält man das reine Naphtalintetrachlorid in farblosen, durchsichtigen, bei 160° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen, hauptsächlich nur in kochendem Aether löslichen, rhomboïdalen Tafeln. *Laurent* hat jedoch auch ein sogenanntes **b. Naphtalintetrachlorid** = $C^{20}H^8Cl^4$ dargestellt, welches sich schon in Alkohol und noch leichter in Aether auflöst und das in farblosen, zu Kugeln vereinigten, geruchlosen Blättchen krystallisirt. Wird das Naphtalintetrachlorid mit Kalilauge destillirt, so erhält man verschiedene Modificationen von **Chlornaphtalese, Dichlornaphtalin** = $C^{20}H^6Cl^2$, welche farblos, geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und flüchtig sind und sich mit Chlor und Brom in verschiedenen Verhältnissen verbinden lassen, zu $C^{20}H^6Cl^6$ und zu $C^{20}H^6Cl^{10}$, welche beiden Verbindungen in farblosen, geruch- und geschmacklosen, glänzenden Prismen krystallisiren. Schmilzt man die Chlornaphtalese mit Schwefelsäure zusammen, so erhält man die **Dichlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^5, SO^2, Cl^2 + SO^3$ als butterartige Masse. Lässt man auf das Naphtalintetrachlorid Salpetersäure einwirken, so bilden sich verschiedene neue Verbindungen, besonders die schon erwähnte Chlornaphtalinsäure (s. S. 530), sowie auch die merkwürdige Phtalsäure (s. unten).

3. **Chlornaphtalise, Trichlornaphtalin** = $C^{20}H^5Cl^3$. Dieses bildet sich besonders bei der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Naphtalinbichlorid unter Mitwirkung der Wärme und des Sonnenlichtes. Es ist farblos, geruchlos, lässt sich wie Wachs kneten, schmilzt bei 75° und erstarrt krystallinisch, lässt sich bei 200° unverändert sublimiren und löst sich besonders leicht in Aether. In heisser rauchender Schwefelsäure löst es sich und vereinigt sich damit zu **Trichlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^4, SO^2, Cl^3 + SO^3$, welche krystallisirbar ist und mit den Basen krystallisirbare Salze bildet. Die Chlornaphtalise soll übrigens in sieben verschiedenen Modificationen bestehen.

4. **Chlornaphtaluse, Tetrachlornaphtalin** = $C^{20}H^4Cl^4$. Dieses bildet sich, wenn man Naphtalin bei ungefähr 150° so lange mit Chlorgas behandelt, als noch Chlorwasserstoffgas entweicht; es krystallisirt in vier- bis sechsseitigen Nadeln, schmilzt bei 126°, lässt sich unverändert sublimiren, ist ebenfalls in verschiedenen Modificationen bekannt und verwandelt sich beim Auflösen in heisser rauchender Schwefelsäure in die **Tetrachlorsulfonaphtalinsäure** = $C^{20}H^3, SO^2, Cl^4 + SO^3$, welche sich auch mit den Basen vereinigen lässt.

Durch die Einwirkung von Chlor auf das Naphtalin entstehen daher folgende Producte:

Naphtalinbichlorid . . = $C^{20}H^8Cl^2$
Naphtalintetrachlorid = $C^{20}H^8Cl^4$.

Diese lassen sich weiter zersetzen in:

Monochlornaphtalin . . = $C^{20}H^7Cl$
Dichlornaphtalin = $C^{20}H^6Cl^2$

Trichlornaphtalin . . . = $C^{20}H^5Cl^3$
Tetrachlornaphtalin . . = $C^{20}H^4Cl^4$

und ausserdem in:

Oxychlornaphtalose . . = $C^{20}H^5, O^3, Cl^2$
Chlornaphtalinsäure . = $C^{20}H^5, O^6, Cl$
Oxychlornaphtalenose = $C^9 H^4 O Cl^3$

Diese geben mit Schwefelsäure folgende gepaarte Verbindungen:

Monochlorsulfonaphtalinsäure . . = $C^{20}H^6, SO^2, Cl + SO^3$
Dichlorsulfonaphtalinsäure . . . = $C^{20}H^5, SO^2, Cl^2 + SO^3$
Trichlorsulfonaphtalinsäure . . = $C^{20}H^4, SO^2, Cl^3 + SO^3$
Tetrachlorsulfonaphtalinsäure . = $C^{20}H^3, SO^2, Cl^4 + SO^3$.

Naphtalin und Brom:

Das Naphtalin verhält sich zu Brom durchaus analog wie zu Chlor, was besonders durch die neueren Untersuchungen von *Laurent* bewiesen worden ist; es lässt sich daher ein ganz analoges Schema von Zersetzungsproducten aufstellen wie beim Chlor, doch gestattet der Raum dieses Werkes eine nähere Betrachtung dieser Körper nicht.

Naphtalin und Salpetersäure:

Lässt man die Salpetersäure auf das Naphtalin einwirken, so bilden sich eine ganze Reihe von verschiedenen Substitutions- und eigentlichen Zersetzungsproducten:

1. **Nitronaphtalase, Nitronaphtalin** = $C^{20}H^7NO^4$. Dieses entsteht, wenn man 1 Thl. Naphtalin mit 5—6 Thln. käuflicher Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. unter öfterem Umrühren einige Zeit digerirt, wobei sich reines Nitronaphtalin ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ganz rein erhalten wird. Das Nitronaphtalin krystallisirt in schwefelgelben, bei 43° schmelzenden, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen, neutral reagirenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, vierseitigen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so detonirt es mit rothem Feuer. Destillirt man es mit acht Theilen Aetzkalk, so giebt es ein Destillat, welches grösstentheils aus **Oxynaphtalin** = $C^{20}H^7O$, einer krystallinischen, gelben, bei 250° schmelzenden, in höherer Temperatur in gelben Dämpfen ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether nicht, in Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe löslichen Substanz, besteht. Kocht man das Nitronaphtalin mit einer alkoholischen Kalilösung und tropft man hierzu Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann blau und zuletzt violett. Durch Chlor wird das Nitronaphtalidin in das Tetrachlornaphtalin = $C^{20}H^4Cl^4$ übergeführt, ähnlich wirkt auch Brom. — Durch Salpetersäure wird es zu den folgenden Substanzen oxydirt. Durch Schwefelsäure wird es in die **Nitrosulfonaphtalinsäure** = $HO, C^{20}H^6, (SO^2), (NO^4) + SO^3$ verwandelt, welche auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfonaphtalinsäure (s. unten) entsteht. Kocht man nach *Zinin* 1 Thl. Nitronaphtalin mit 10 Thln. starkem Weingeist unter Zusatz von so viel Ammoniak, als zur Lösung nöthig ist und sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, so scheiden sich Krystalle von Schwefel aus und beim Destilliren der filtrirten alkoholischen Lösung geht erst der Weingeist und später eine flüchtige organische Basis, das **Naphtalidin, Naphtalidam** = $C^{20}H^9N$ über. Dieses krystallisirt in weissen, zarten, seidenglänzenden, eigenthümlich unangenehm riechenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, bei 50° schmelzenden, bei 300° ohne Zersetzung als ölige, erst

nach längerer Zeit erstarrende Flüssigkeit sublimirenden, beim Erhitzen an der Luft mit gelber stark russender Flamme verbrennenden, flachen Nadeln. Es reagirt nicht alkalisch, doch kann es mit *allen* Säuren weisse, krystallinische, in Wasser meistens lösliche Salze bilden. Lässt man das Naphtalidin an der Luft liegen, besonders im geschmolzenen Zustande, so färbt es sich violett. Durch concentrirte Salpetersäure werden sowohl das reine Naphtalidin, sowie die Salze desselben zuerst dunkelviolett-roth gefärbt und dann in braunes Pulver umgewandelt. Unterwirft man oxalsaures Naphtalidin $= C^{20}H^{9}N, HO + C^{2}O^{3}$ der trockenen Destillation, so schmilzt das Salz, verliert Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure und man erhält das **Naphtalidam-Carbamid** $= C^{21}H^{8}NO$, eine weisse, leichte, am Licht roth werdende, bei 300° unter theilweiser Zersetzung destillirende, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol wenig lösliche, in microscopischen Nadeln krystallisirende Substanz. Lässt man Schwefelkohlenstoff auf eine verdünnte Lösung von Naphtalidin in absolutem Alkohol einwirken, so erhält man **Schwefelnaphtalidam-Carbamid** $= C^{21}H^{8}NS$ in farblosen, glänzenden, in Wasser und Alkohol unlöslichen Nadeln. Nach *Piria* geben das Naphtalidin und die Naphtalidinsalze mit Eisensesquichlorid, Chlorgold, salpetersaurem Silberoxyd und anderen oxydirenden Substanzen einen erst blauen, später purpurfarbig werdenden Niederschlag eines amorphen, besonders in Aether leicht löslichen Productes, des **Naphtameïns**, dessen Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt ist.

Werden nach *Piria* 200 Gr. Nitronaphtalin in 1000 Gr. Alkohol gelöst und dann hierzu 1000 Gr. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 spec. Gew. unter fortwährendem Erwärmen und Umrühren zugesetzt, so wird das Gemenge erst roth, dann gelb und es scheidet sich zweifach schwefligsaures Ammoniak als krystallinische Kruste aus. Die saure Masse wird bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch die Lösung wieder klar wird. Sie wird dann so lange gekocht, bis sie sich in Wasser klar auflöst. Hierbei bilden sich gewöhnlich zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die untere eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem und überschüssigem schwefligsaurem Ammoniak, die obere dagegen eine alkoholische Lösung mehrerer aus dem Nitronaphtalin entstandener Zersetzungsproducte ist. Diese letztere wird abgenommen, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und in die Kälte gestellt, wobei sich orangegelbe Blätter von thionaphtamsaurem Ammoniak ausscheiden, während in der Lösung naphtionsaures Ammoniak bleibt. Zur Darstellung der **Naphtionsäure** $= HO, C^{20}H^{8}NS^{2}O^{5} + aq.$ versetzt man die das naphtionsaure Ammoniak enthaltende Mutterlauge mit überschüssiger Salzsäure, wäscht den Niederschlag der dadurch ausgefällten Naphtionsäure mit Wasser und Alkohol und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Die reine Naphtionsäure ist eine weisse, krystallinische, geruch- und geschmacklose, in Wasser und Alkohol in der Kälte nicht, in der Siedhitze etwas lösliche, Lackmuspapier röthende Substanz. Sie sättigt die Basen, selbst die Alkalien vollkommen, treibt selbst die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus und bildet farblose, in Wasser lösliche, schön krystal-

lisirende Salze. Die **Thionaphtamsäure,** deren Ammoniaksalz bei obiger Zersetzung in orangegelben Blättern herauskrystallisirt ist, kann im reinen Zustande nicht abgeschieden werden, da sie sich sogleich zu Schwefelsäure und Naphtalidin zersetzt. In Verbindung mit den Basen hat sie jedoch dieselbe Zusammensetzung wie die Naphtionsäure. Ihre Salze sind meist amethystfarben, in Wasser auflöslich und krystallisirbar, und aus denselben lässt sich nach *Piria* sehr leicht das schwefelsaure Naphtalidin darstellen, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht.

2. **Nitronaphtalese, Dinitronaphtalin** $= C^{20}H^{6}, 2\,NO^{4}$. Dieses entsteht, wenn man Naphtalin so lange mit Salpetersäure kocht, bis kein öliger Körper mehr obenauf schwimmt. Beim Erkalten scheidet es sich in farblosen, schönen, glänzenden, bei 185° schmelzenden, ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leichter löslichen Krystallen aus. Bei raschem Erhitzen detonirt es mit rothem Lichte; wird es mit Aetzkalk destillirt, so entstehen Ammoniak, Naphtalin und ein braunes Oel. Durch Salpetersäure wird es höher oxydirt. Löst man es in Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, auf und leitet man in die zum Sieden erhitzte dunkelcarminrothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich Schwefel aus und aus der von diesem abfiltrirten heissen Flüssigkeit scheidet sich eine organische Basis, das **Seminaphtalidin, Seminaphtalidam** $= C^{10}H^{5}N$ in schön metallglänzenden, gelben, in's Kupferrothe spielenden, bei 160° schmelzenden, bei 260° jedoch unter theilweiser Zersetzung sublimirenden, entzündlichen und mit gelber russender Flamme verbrennenden, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht mit dunkler Farbe löslichen Krystallen aus. An der Luft verändert sich das Seminaphtalidin rasch und wird braun; auch durch Salpetersäure und Chlor wird es zerstört. Mit den Säuren bildet es meistens farblose krystallisirbare Salze. Kocht man das Dinitronaphtalin mit einer weingeistigen Kalilösung, so scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure die **Nitronaphtalesinsäure** $= C^{32}H^{9}N^{3}O^{8}$ als braunschwarze, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse aus.

3. **Nitronaphtalise, Trinitronaphtalin** $= C^{20}H^{5}, 3\,NO^{4}$ bildet sich, wenn man Naphtalin mehrere Tage lang mit Salpetersäure kocht. Es krystallisirt in schwachgelb gefärbten, geruchlosen, bei 200° schmelzenden, bei sehr vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtigen, bei raschem Erhitzen schwach mit rothem Lichte verpuffenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur in der Siedhitze leichter löslichen Krystallen. In einer weingeistigen Kalilösung ist es in der Kälte mit rother, beim Erwärmen mit brauner Farbe löslich, und neutralisirt man diese Lösung mit einer Säure, so fällt **Nitronaphtalisinsäure** $= C^{12}H^{3}NO^{5}$ als amorphe, braune, beim Trocknen glänzend schwarz werdende Masse nieder, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

4. **Nitronaphtaleïse** $= C^{40}H^{11}, 5\,NO^{4}$ kann als eine Verbindung von Di- und Trinitronaphtalin betrachtet werden, ist gelblich, krystallinisch und zersetzt sich mit alkoholischer Kalilösung zu **Nitronaphtaleïsinsäure** $= C^{26}H^{8}N^{3}O^{6}$.

5. **Nitronaphtal** = $C^{19}H^5O^2, 3 N^3$. Dieses ist in den letzten Rückständen der Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin enthalten. Es krystallisirt in farblosen, bei 215° schmelzenden, in höherer Temperatur mit Lichtentwicklung verbrennenden, in Wasser *nicht*, in Alkohol und Aether nur in der Siedhitze und schwer löslichen Prismen.

6. **Phtalsäure, Phtalinsäure, Naphtalinsäure** = $C^{16}H^4O^6$. Die Phtalsäure entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf reines Naphtalin. Leichter und in grösserer Menge erhält man sie, wenn man das Naphtalintetrachlorid ($C^{20}H^8, Cl^4$, s. S. 531) so lange mit der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge Salpetersäure kocht, als noch salpetrige Säure entweicht. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und aus der klaren Flüssigkeit beim Erkalten das Phtalsäurehydrat = $C^{16}H^4O^6 + 2HO = C^{16}H^6O^8$ in kleinen, gelben, zu krystallinischen Häufchen vereinigten Krystallen erhalten. Wird dasselbe dann einer Sublimation unterworfen, so entweicht zuerst das Hydratwasser und es sublimirt die wasserfreie Phtalsäure = $C^{16}H^4O^6$ in langen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen, bei 105° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen, entzündlichen und mit leuchtender russender Flamme verbrennenden, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslichen und dann wieder in das Hydrat übergehenden Krystallnadeln. Die Phtalsäure sättigt 2 Aeq. Basis und bildet mit den Alkalien leicht, mit den übrigen Metalloxyden in Wasser schwer oder nicht lösliche Salze. Löst man die wasserfreie Phtalsäure in siedendem Alkohol auf und fügt dann Ammoniak hinzu, so erhält man nach *Laurent* kleine farblose Krystalle des Ammoniaksalzes einer neuen Säure, der **Phtalamsäure** = $C^{16}H^6NO^5$. Löst man nach *Marignac* wasserfreie Phtalsäure in reinem Ammoniak in der Wärme auf, so erhält man beim Erkalten **Phtalamid** = $C^{16}H^6NO^5$ in feinen, biegsamen, in Wasser löslichen, sauer reagirenden Krystallen. Wird das Phtalamid auf 120° erhitzt, so verliert es Wasser und es bildet sich **Phtalimid** = $C^{16}H^5NO^4$, eine weisse, geruch- und geschmacklose, leicht schmelzbare und ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser wenig, in Alkohol leichter lösliche Substanz. Die Phtalsäure soll auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Alizarin (s. S. 313) entstehen.

7. **Nitrophtalsäure, Nitronaphtalinsäure** = $C^{16}H^3(NO^4), O^6$. Diese bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin und ist in der salpetersauren Mutterlauge enthalten, aus welcher sich die verschiedenen Nitronaphtaline ausgeschieden haben. Sie wird erhalten, wenn man die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, filtrirt und zur Syrupsconsistenz eindampft, den erhaltenen Rückstand wieder in Wasser löst, filtrirt und langsam eindampft, wobei man Krystalle des Nitronaphtalinsäurehydrates = $C^{16}H^3(NO^4), O^6 + 2HO$ erhält. Diese sind schwach gelblich gefärbte, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallblättchen. Werden sie erhitzt, so schmelzen sie, verlieren das Hydratwasser und es entsteht die wasserfreie Nitrophtalsäure = $C^{16}H^3(NO^4)O^6$, welche in zoll-

langen, zarten, weissen Nadeln sublimirt. Die Nitrophtalsäure sättigt 2 Aeq. Basis und bildet mit den Alkalien in Wasser leicht lösliche, farblose, krystallisirbare, mit den anderen Metalloxyden in Wasser meist unlösliche Salze. Die Nitrophtalsäure entsteht übrigens auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die reine Phtalsäure, als deren Substitutionsproduct sie betrachtet werden muss.

Naphtalin und Schwefelsäure:

Auch die Schwefelsäure bildet mit dem Naphtalin, wenn man sie im concentrirten Zustande darauf einwirken lässt, sehr verschiedene und eigenthümliche Producte.

1. **Sulfonaphtalin** = $C^{20}H^{8},SO^{2}$. Das Sulfonaphtalin entsteht neben vielen anderen Producten, wenn man in rauchende Schwefelsäure nach und nach Naphtalin in kleinen Portionen einträgt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit viel Wasser verdünnt, wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher lange Zeit zur Entfernung des unzersetzt gebliebenen Naphtalins mit Wasser destillirt und dann mit kaltem Alkohol behandelt wird. In dem kalten Alkohol löst sich das Sulfonaphtalin auf, während Sulfonaphtalid (s. unten) ungelöst bleibt. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Sulfonaphtalin in weissen, blättrigen, geruch- und geschmacklosen, bei 70° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol hauptsächlich nur in der Siedhitze, in Aether leichter löslichen Krystallwarzen.

2. **Sulfonaphtalid** = $C^{24}H^{10}SO^{2}$ ist das andere, in Wasser nicht lösliche Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphtalin und bleibt zurück, wenn man die mit Wasser gefällte Masse (s. oben) mit Alkohol auszieht. Es ist weiss, krystallinisch, wird beim Reiben elektrisch und löst sich hauptsächlich nur in siedendem Alkohol.

3. **Sulfonaphtalinsäure, Naphtalinunterschwefelsäure** = $C^{20}H^{7}SO^{2} + SO^{3}$. Wenn man rauchende Schwefelsäure mit Naphtalin in Berührung bringt und die erhaltene Masse mit Wasser verdünnt, so werden, wie schon oben erwähnt worden, hauptsächlich Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid dadurch ausgefällt. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit ist roth gefärbt und enthält wenigstens drei verschiedene Säuren aufgelöst, von welchen wir zuerst die Sulfonaphtalinsäure erwähnen. Zu ihrer Darstellung sättigt man die Lösung mit kohlensaurem Baryt, wobei schwefelsaurer und sulfoglutinschwefelsaurer Baryt niederfallen, während in der Lösung sulfonaphtalinsaurer und thionaphtalinschwefelsaurer Baryt gelöst bleiben. Diese Lösung wird bis zur Syrupsdicke eingedampft und mit dem doppelten Volumen Weingeist vermischt, wodurch der thionaphtalinsaure Baryt vollständig ausgefällt wird, während der sulfonaphtalinsaure Baryt gelöst bleibt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird eingedampft und auf diese Weise der sulfonaphtalinsaure Baryt in Krystallen erhalten. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt; die von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung hinterlässt, im leeren Raume neben Schwefelsäure verdunstet, die reine Sulfonaphtalinsäure als eine krystallinische, harte, brüchige, farblose, geruchlose, sauer und zugleich bitter schmeckende, bei 100° schmelzende, in höherer Hitze sich zersetzende, an der Luft zerfliessende,

in Alkohol und flüchtigen Oelen sehr leicht lösliche Masse. Die Sulfonaphtalinsäure bildet mit den verschiedenen Basen in Wasser lösliche, bitter schmeckende, leicht krystallisirende, in höherer Temperatur sich zersetzende Salze.

4. **Thionaphtalinschwefelsäure, Naphtinunterschwefelsäure** $= C^{20}H^6, 2SO^2 + SO^3$. Die Darstellung des thionaphtalinschwefelsauren Baryts ist schon bei der Sulfonaphtalinsäure mitgetheilt worden. Aus dem Barytsalze stellt man die reine Säure dar, indem man aus der siedend heissen wässerigen Lösung des Salzes den Baryt durch Zusatz von Schwefelsäure ausfällt und die abfiltrirte Lösung unter der Luftpumpe eindampft. Die zurückbleibende Thionaphtalinschwefelsäure ist eine weisse, fettig anzufühlende, an der Luft nicht zerfliessende, aber in Wasser und Alkohol leicht lösliche, sauer und bitter schmeckende Substanz. Mit den Basen bildet sie bitter schmeckende Salze, welche eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen und von welchen das Barytsalz und Bleisalz sehr schwer in Wasser löslich sind.

5. **Sulfoglutinschwefelsäure.** Die Bildung des von dieser noch nicht analysirten Säure bestehenden Barytsalzes ist ebenfalls schon bei der Sulfonaphtalinsäure mitgetheilt. Die reine aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure ist eine amorphe, harte, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bitter und scharf sauer schmeckende, geruchlose Substanz, welche mit vielen Basen in Wasser lösliche, mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz bildet.

2. Anthracin, Anthracen, Paranaphtalin $= C^{30}H^{12}$.

Das Anthracin findet sich neben dem Naphtalin nach *Dumas* hauptsächlich im Steinkohlentheer. Zu seiner Darstellung wird der Steinkohlentheer einer fractionirten Destillation unterworfen und die besonders zuletzt übergehenden Producte auf -10^0 abgekühlt, wobei sich ein Gemenge von Naphtalin und Anthracin ausscheidet. Dieses wird ausgepresst und mit Alkohol ausgezogen, welcher das Naphtalin auflöst, das Anthracin zurücklässt; dasselbe wird durch Sublimation dann noch weiter gereinigt.

Das Anthracin ist seinem äussern Ansehen nach kaum von dem Naphtalin zu unterscheiden. Es schmilzt jedoch erst bei 180^0, sublimirt, ohne eine Zersetzung zu erleiden, bei 300^0, ist in Wasser ganz, in Alkohol und Aether nur sehr wenig, in Terpentinöl leicht auflöslich.

Zu den verschiedenen Agentien scheint sich das Anthracin ebenfalls analog zu verhalten wie das Naphtalin. Wird es mit Chlorgas einige Zeit in Berührung gelassen, so verwandelt es sich in **Dichloranthracin** $= C^{30}H^{10}Cl^2$, eine in gelben Blättchen krystallisirende Substanz. Wird es einige Zeit mit Salpetersäure ge-

kocht, so verwandelt es sich in eine weisse, aus mehreren Producten bestehende Masse. Aus dieser wird durch Aether ausgezogen: 1) das **Dinitroanthracin** $= C^{30}H^{10}, 2NO^4$, eine gelbe, etwas krystallisirende, geruchlose, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliche Substanz, welche beim Erhitzen zuerst schmilzt und sich dann zersetzt; 2) das in Aether noch leichter lösliche **Trinitroanthracinhydrat** $= C^{30}H^9, 3NO^4 + 3HO$, eine orangegelbe, harzige, in höherer Temperatur schmelzende und dann sich zersetzende Substanz. In dem Aether ungelöst zurück bleibt das **Dioxynitroanthracin** $= C^{30}H^9, NO^4, O^2$, eine gelbe, krystallinische, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzende und ohne Zersetzung flüchtige Substanz. Wird das Anthracin so lange mit Salpetersäure gekocht, bis es sich vollständig auflöst, so krystallisirt beim Erkalten **Trioxynitroanthracinhydrat** $= C^{30}H^8, NO^4, O^3$ in fast farblosen, durchsichtigen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nadeln. Wird dasselbe langsam erhitzt, so erhält man ein aus feinen, farblosen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether wenig, in Schwefelsäure leicht löslichen Nadeln bestehendes Sublimat, das **Pentoxyanthracin** $= C^{30}H^7O^5$. In rauchender Schwefelsäure ist das Anthracin mit schmutzig grüner Farbe löslich, doch sind die hierbei entstehenden Producte noch nicht bekannt.

3. Pyren $= C^{30}H^{12}$.

Mit dem Anthracin vielleicht identisch ist das Pyren, welches sich besonders bei der trockenen Destillation des Holzes und der Fette, sowie auch der Steinkohlen bildet. Am leichtesten gewinnt man es durch fractionirte Destillation des sogenannten Oeltheers (des Theers, der sich bei der trockenen Destillation fetter Oele bildet). Nachdem $^4/_5$ Theile desselben überdestillirt sind, wird eine neue Vorlage angelegt und so lange destillirt, bis in der Retorte nur Kohle zurückbleibt. Das erhaltene Destillat besteht aus brenzlichen Oelen, Chrysen und Pyren und erstarrt grösstentheils. Es wird mit Aether ausgezogen, welcher das Chrysen zurücklässt, dagegen das Pyren und die brenzlichen Oele aufnimmt. Die ätherische Lösung wird stark abgekühlt, wobei das Pyren herauskrystallisirt. Zur weiteren Reinigung wird es sublimirt, dann in kochendem Alkohol gelöst und durch Erkalten der Lösung rein erhalten.

Das Pyren krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, bei 180° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur in der Siedhitze, in Terpentinöl leicht

löslichen, rhomboïdalen Blättchen. Das Pyren soll sich vom Anthracin dadurch unterscheiden, dass es sich beim Erhitzen in einen Rauch verwandelt, der sich nicht krystallinisch absetzt wie der des Anthracins.

Kocht man das Pyren mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine gummiguttähnliche, in Weingeist und Aether nur wenig lösliche Masse, welche in höherer Temperatur schmilzt und krystallinisch erkaltet, in das **Dinitropyren** $= C^{30}H^{10}, 2NO^{4}$.

4. Chrysen $= C^{42}H^{14}$.

Das Chrysen wird mit dem Pyren aus dem Oeltheer gewonnen und bleibt bei der Behandlung des letzten Sublimates mit Aether (s. oben) ungelöst zurück. Es ist ein rein gelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether sehr wenig, in Terpentinöl etwas leichter lösliches Pulver, welches erst bei 230 — 235° schmilzt und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Das geschmolzene Chrysen erstarrt beim Erkalten zu einer aus glatten Krystallnadeln bestehenden Masse.

Durch Salpetersäure wird das Chrysen in eine lebhaft roth gefärbte, noch nicht genau untersuchte Substanz umgewandelt.

5. Retisteren $= C^{32}H^{14}$.

Das Retisteren ist ein Bestandtheil des Harztheers (s. S. 528) und wird besonders aus dem Theile gewonnen, welcher bei fractionirter Destillation des Harztheers bei ungefähr 350° übergeht und durch eine dicke Consistenz und eine blaugrüne Farbe ausgezeichnet ist. Aus diesem kann man es durch mehrmalige Sublimation rein erhalten, indem es immer das zuletzt übergehende Product ist.

Das Retisteren ist farblos, geruch- und geschmacklos, fühlt sich fettig an, schmilzt schon bei 67° und destillirt ohne Zersetzung bei 325° in weissen Dämpfen. Es ist krystallinisch, löst sich in Wasser und kaltem Alkohol nicht, in siedendem Alkohol, Aether und Terpentinöl leicht.

Ueber ähnliche in der Natur vorkommende Producte vergleiche S. 463.

6. Paraffin $= C^{24}H^{24}$.

Das Paraffin scheint in geringer Menge schon in der Natur fertig gebildet in den verschiedenen Erdharzen vorzukom

men. Es ist eines der beständigsten und allgemeinsten festen Producte der trockenen Destillation, entsteht besonders gegen Ende derselben und bei hoher Temperatur und zwar bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, Harze, fetten Oele, Fette, Wachse, überhaupt der meisten organischen Verbindungen.

Aus den verschiedenen Theerarten kann man das Paraffin erhalten, wenn man das bei der fractionirten Destillation des Theers zuletzt übergehende Oel mit viel Alkohol vermischt, wodurch das Paraffin gefällt wird. Es wird in kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich beim Erkalten desselben rein aus.

Das Paraffin krystallisirt in harten, vollkommen weissen, geruch- und geschmacklosen, bei 43,7° schmelzenden und ohne Zersetzung flüchtigen, leicht entzündbaren und mit schöner sehr hellleuchtender Flamme brennenden, in Wasser und kaltem Alkohol nicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Aether wenig, in fetten und ätherischen Oelen leicht auflöslichen, glänzenden Nadeln oder Blättchen von 0,87 spec. Gewicht. Das Paraffin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es von Chlor, Brom, Salpetersäure, Alkalien, Kalium u. s. w. nicht verändert wird, sich überhaupt vollkommen indifferent verhält.

Das Paraffin bildet ein Glied der grossen Reihe von mit einander polymeren Kohlenwasserstoffen, welche den Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten und in geraden Zahlen enthalten. Bis jetzt kennt man folgende Glieder dieser Reihe:

1. Methylengas = C^2H^2 (s. Zersetzungen des Chlormethyls)
2. Elaylgas . . = C^4H^4 (s. S. 517)
3. Propylengas = C^6H^6 (s. S. 521)
4. Butylengas . = C^8H^8 (s. S. 182)
5. Amylen . . . = $C^{10}H^{10}$ (s. Zersetzungen des Amylalkohols)
6. Capronen . . = $C^{12}H^{12}$ (?) auch Oleen (?)
7. Oenanthen . = $C^{14}H^{14}$ (?)
8. Oleen = $C^{16}H^{16}$
9. Paramylen . = $C^{20}H^{20}$ (s. Zersetzungen des Amylalkohols)
10. Paraffin . . . = $C^{24}H^{24}$
11. Ceten = $C^{32}H^{32}$ (s. dieses)
12. Metamylen . = $C^{40}H^{40}$ (s. dieses)
13. Ceroten . . . = $C^{54}H^{54}$ (s. dieses)
14. Melen = $C^{60}H^{60}$ (s. dieses).

Ausserdem gehören hierher: Steinöl (s. S. 466), Heveen (s. S. 472), Hatchetin (s. S. 468), Ozokerit (s. S. 467).

Die zu dieser Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffe sind hauptsächlich Producte der Zersetzung anderer organischer Verbindungen in höherer Temperatur. Sie zeichnen sich durch ihre directe Verbindungsfähigkeit mit Chlor und Brom aus, sind, je nachdem sie niedrigere oder höhere Glieder sind, entweder gasförmig, flüssig oder fest, leichter oder schwerer flüchtig; doch ist ihre wirkliche Zusammensetzung sehr schwer zu bestimmen und die sich zunächst stehenden Glieder sind zum Verwechseln ähnlich. Es ist weiteren Untersuchungen noch vorbehalten, den einzelnen Gliedern ihre Stellung in dieser Reihe bestimmter anzuweisen und die Lücken oder fehlenden Glieder noch aufzufinden.

7. Pyroxanthin, Eblanin = $C^{21}H^9O^4$.

Das Pyroxanthin bildet sich nach *Gregory* bei der trockenen Destillation des Holzes und ist in dem rohen Holzgeiste und Holzessig enthalten. Zu seiner Darstellung destillirt man 15 Procente des rohen Productes ab, versetzt das erhaltene saure Destillat bis zur Neutralisation (der vorhandenen Essigsäure) mit Aetzkalk und destillirt wieder, wobei reiner Holzgeist übergeht, während ein Gemenge von essigsaurem Kalk, Pyroxanthin und einem eigenthümlichen Harze zurückbleibt. Dieses Gemenge wird hierauf zur Entfernung des essigsauren Kalkes mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann der Rückstand, der nun nur noch aus Harz und Pyroxanthin besteht, zur möglichst vollständigen Entfernung des ersteren öfters mit kleinen Quantitäten Weingeist ausgekocht, wobei zuletzt fast ganz reines Pyroxanthin zurückbleibt. Dieses wird nun mehrmals in viel kochendem Weingeist aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Pyroxanthin krystallisirt in schönen, lebhaft gelben, in Wasser und Alkalien nicht, in Alkohol, Aether und Essigsäure in der Wärme ziemlich leicht auflöslichen Nadeln. In einem Luftstrome erwärmt, beginnt es schon bei 134° ohne Zersetzung zu sublimiren, dagegen ist es im verschlossenen Raume nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Von Schwefelsäure wird das Pyroxanthin erst blau, dann braunschwarz gefärbt. Salpetersäure löst es mit schöner intensiv purpurrother Farbe. Chlor verwandelt es in ein braunes Harz.

Nach *Schweizer's* Untersuchungen kann das Pyroxanthin nicht als ein unmittelbares Product der trockenen Destillation betrachtet werden; denn es ist sehr unwahrscheinlich, dass ein Körper, der wie das Pyroxanthin für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, mit dem flüchtigsten Destillationsproducte des Holzes, dem Holzgeiste, zugleich übergehe. *Schweizer* glaubt, dass das Pyroxanthin erst bei der Einwirkung des Aetzkalkes auf eine eigenthümliche (jedoch auch schwer flüchtige), rauchartig riechende, beissend schmeckende Flüssigkeit entstehe, welche sich aber ausserordentlich leicht zersetzt und beim Schütteln mit Kalilauge augenblicklich einen Niederschlag von Pyroxanthin giebt, während sich zugleich eine auffallend kreosotähnlich riechende Substanz ausscheidet. *Schweizer* nannte diesen ursprünglichen, leicht zu Pyroxanthin und Kreosot (?) zerfallenden Körper **Pyroxanthogen.**

8. **Pittakal** = ?

Das Pittakal ist nach *Reichenbach* im Buchenholztheer enthalten und findet sich nach der Destillation desselben im schweren Theeröl; von anderen Chemikern konnte es aber nicht aufgefunden werden. Es ist im reinen Zustande eine ausgezeichnet schön dunkelblau gefärbte, abfärbende, spröde, geruch- und geschmacklose, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien nicht, in Säuren dagegen leicht lösliche Substanz. Sein Strich ist kupferroth. Es lässt sich mittelst essigsaurer Thonerde und Zinnsalz leicht auf die organische Faser übertragen und färbt dieselbe dauerhaft und schön blau. Wahrscheinlich ist es stickstoffhaltig.

9. **Cedriret** = ?

Das Cedriret ist ebenfalls nur von *Reichenbach* in dem Buchenholztheer aufgefunden worden und ist wie das Pittakal nicht ursprünglich in dem Theer enthalten, sondern es bildet sich erst durch die Einwirkung von schwach oxydirend wirkenden Körpern, besonders von schwefelsaurem Eisenoxyd, doppelt chromsaurem Kali oder Weinsäure auf ein im schweren Theeröl enthaltenes, vollkommen indifferentes, jedoch nicht weiter bekanntes öliges Product und scheidet sich in feinen, rothen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, leicht entzündlichen und ohne Rückstand verbrennenden, in Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen, Steinöl, fetten Oelen nicht, dagegen in Kreosot mit Purpurfarbe, in Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslichen Krystallen aus.

10. **Rosolsäure** und **Brunolsäure** = ?

nannte *Runge* zwei Körper, welche er neben dem Spirol aus dem Steinkohlentheer abgeschieden hatte. Die Rosolsäure ist eine feste, glasartige, orangerothe Substanz, welche sich mit prachtvoll rother Farbe auf die organische Faser auftragen lässt. Die Brunolsäure ist eine braune harzartige Substanz.

III. Basen.

Als Basen betrachten wir hier eine Reihe von aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen, welche für sich allerdings keinen basischen Charakter zeigen, sondern gänzlich indifferent sind. Diese sind aber die Hydrate von basischen organischen Radical-Oxyden; sie geben Veranlassung zur Bildung sehr vieler salzartigen Verbindungen und können daher im Vergleiche zu den übrigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen für Basen gelten. Im Allgemeinen nennt man sie

Alkohole.

Das natürliche Vorkommen der Alkohole ist sehr beschränkt. Nur die höheren Glieder dieser Reihen werden theils im Walrathe, theils in den Wachsen (s. S. 223) an Fettsäure gebunden angetroffen; die niedrigeren Glieder dagegen können gewöhnlich nur auf künstliche Weise gebildet werden. Sie sind theils Producte der trockenen Destillation, theils Producte der Gährung. Zu ihrer Bildung geben hauptsächlich die Süssstoffe (s. S. 368) und die in Zucker überführbaren Neutralstoffe (s. S. 394) Veranlassung.

Die Alkohole bilden zusammen eine analoge Reihe von regelmässig aufsteigenden Gliedern wie die Ameisensäuren (s. S. 148); ihre allgemeine Formel ist $C^n H^{n+2} O^2$. Jedes folgende Glied enthält $C^2 H^2$ mehr als das vorhergehende und erscheint in seinen Eigenschaften um so schwerer flüchtig und consistenter, je höher es in der Reihe steht. Die ersten Glieder sind daher leicht bewegliche, stark riechende, mit Wasser mischbare, leicht und ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten; die mittleren Glieder sind dickflüssig und schwer flüchtig und in Wasser nicht auflöslich; die höchsten Glieder sind fest und krystallisirbar, besitzen einen um so höheren Schmelzpunkt, je höher sie in der Reihe stehen, sind geruch- und geschmacklos, in Wasser und auch in kaltem Alkohol unlöslich, hauptsächlich nur in Aether löslich und nicht ohne Zersetzung flüchtig, da der Punkt, bei welchem sie sich verflüchtigen können, über der Temperatur liegt, bei welcher sie zersetzt werden.

Von den der Alkohol-Reihe angehörenden *Gliedern* kennt man zur Zeit nur verhältnissmässig wenige; doch zweifeln wir keinen Augenblick, dass es ebenso viele Alkohole giebt als Ameisensäuren (s. S. 148), indem zwischen diesen beiden Reihen von Körpern ein unverkennbarer inniger Zusammenhang stattfindet (s. unten bei den Zersetzungen der Alkohole). Bis jetzt sind nur folgende Alkohole bekannt:

1. Methyl-Alkohol . . = $C^2 H^4 O^2$
2. Aethyl-Alkohol . . = $C^4 H^6 O^2$
3. Propyl-Alkohol . . = $C^6 H^8 O^2$
4. Butyl-Alkohol . . . = $C^8 H^{10} O^2$
5. Amyl-Alkohol . . = $C^{10} H^{12} O^2$
6. Capryl-Alkohol . . = $C^{16} H^{18} O^2$
7. Cetyl-Alkohol . . = $C^{32} H^{34} O^2$
8. Stethyl-Alkohol . = $C^{34} H^{36} O^2$
9. Cerossyl-Alkohol = $C^{48} H^{50} O^2$
10. Cerotyl-Alkohol . . = $C^{54} H^{56} O^2$
11. Melissyl-Alkohol . = $C^{60} H^{62} O^2$.

Die Constitution der Alkohole wird von den Chemikern auf sehr verschiedene Weise aufgefasst; die allgemeinste und wahrscheinlichste Betrachtungsweise beruht auf der Annahme, dass die Alkohole die Hydrate von eigenthümlichen Radical-Oxyden, sogenannten **Aethern** seien. Hiernach ist

der Methylalkohol = Methyloxyd-Hydrat = $C^2H^3O + HO$
der Aethylalkohol = Aethyloxyd-Hydrat = $C^4H^5O + HO$
der Propylalkohol = Propyloxyd-Hydrat = $C^6H^7O + HO$
u. s. w. u. s. w.

Allen Alkoholen liegen daher besondere Radicale zu Grunde:

Der Methylalkohol enthält das Radical Methyl = C^2H^3
der Aethylalkohol „ „ „ Aethyl = C^4H^5
der Propylalkohol „ „ „ Propyl = C^6H^7
u. s. w.

Einige dieser Radicale hat man in der neuern Zeit sogar im isolirten Zustande abgeschieden; man hat gefunden, dass sich dieselben, gleich vielen einfachen verbrennlichen Elementen, nicht direct, sondern nur indirect mit den Combustoren vereinigen können; dass sie sich in allen ihren Verhältnissen dem Wasserstoffe anschliessen lassen, welcher gleichsam als ihr Repräsentant betrachtet werden kann. Ihre Analogie zu dem Wasserstoff wird noch dadurch erhöht, dass

sie den letzteren in manchen Verbindungen, besonders im Ammoniak entweder ganz oder theilweise zu vertreten im Stande sind, dass sie sich mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon in gleichen Verhältnissen wie der Wasserstoff vereinigen. In Bezug hierauf glaubt daher *Löwig*, dass die Alkohol-Radicale am besten als Verbindungen von Wasserstoff mit verschiedenen Mengen von C^2H^2 betrachtet werden können, worin der Wasserstoff den activen Theil, die Atomgruppen C^2H^2 dagegen den Componenten ausmachen (vergleiche *Löwig's* Ansichten, S. 18).

Von grösstem Interesse sind aber die ausserordentlich vielen Zersetzungsproducte, welche sich aus den Alkoholen darstellen lassen. Hierbei beobachten wir Zersetzungen, wobei die Alkohol-Radicale selbst unverändert bleiben und Zersetzungen, bei welchen sich auch die Alkohol-Radicale betheiligen. Wir können im Allgemeinen folgende sechs Momente unterscheiden:

1. Die Alkohol-Radicale werden im unverbundenen Zustande abgeschieden.

Vermöge dieser Zersetzungen gelingt es also, die reinen Radicale darzustellen. Solche Zersetzungen erleiden besonders die Jodide (Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w.), Bromide und Cyanide dieser Radicale, wenn sie mit Metallen (Kalium, Zink, Quecksilber u. s. w.) in Berührung gebracht werden.

2. Die Alkohol-Radicale werden aus den Alkoholen mit Sauerstoff verbunden abgeschieden.

Bei den Zersetzungen dieser Art wird den Alkoholen zunächst das Hydratwasser entzogen und dadurch das reine Radicaloxyd, der sogenannte **Aether** (Methyläther, Aethyläther, Amyläther u. s. w.) in Freiheit gesetzt. Kommt ein solches Radicaloxyd in dem Momente, wo es aus dem Alkohole abgeschieden wird, mit irgend einer Säure in Berührung, so vereinigt es sich damit zu einem Radicaloxyd-Salze. Die reinen Radicaloxyde erscheinen sehr indifferent, sie können sich nur selten direct mit einer Säure vereinigen, dagegen bilden sie in erwähnter Weise fast mit allen Säuren Verbindungen, wenn sie im *Status nascendi* mit denselben in Berührung gebracht werden.

3. Die Alkohol-Radicale werden auf andere Combustoren übergetragen.

Gleichwie sich der Wasserstoff nicht nur mit dem Sauerstoff, sondern auch mit den übrigen Combustoren, mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur und Cyan vereinigen kann, so gelingt es auch, die Alkohol-Radicale aus den Alkoholen, in welchen sie zunächst mit Sauerstoff verbunden vorkommen, abzuscheiden und in diesem Momente mit einem andern Combustor zu vereinigen. Die hierbei entstehenden Verbindungen entsprechen ganz den Verbrennungs-Producten des Wasserstoffes, z. B.:

Chlorwasserstoff =	$H\,Cl$	Bromwasserstoff =	$H\,Br$
Chlormethyl . . . =	C^2H^3Cl	Brommethyl . . . =	C^2H^3Br
Chloräthyl =	C^4H^5Cl	Bromäthyl =	C^4H^5Br
Chloramyl =	$C^{10}H^{11}Cl$ u. s. w.	Bromamyl =	$C^{10}H^{11}Br$ u. s. w.

Schwefelwasserstoff =	$H\,S$
Schwefelmethyl . . . =	C^2H^3S
Schwefeläthyl =	C^4H^5S
Schwefelamyl =	$C^{10}H^{11}S$ u. s. w.

4. **Die Alkohol-Radicale vereinigen sich mit verbrennlichen Elementen.**

Auch hier zeigen die Radicale der Alkohole die grösste Analogie mit dem Wasserstoff, indem sie wie dieser mit vielen verbrennlichen Elementen, besonders mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, doch auch mit Wismuth, Zinn, Platin, Quecksilber, Blei, Zink u. s. w., Verbindungen bilden können, welche sich selbst wieder wie Radicale verhalten und daher **Metallradicale** genannt werden. Solche Metallradicale sind z. B.: Zinkmethyl = C^2H^3Zn, Zinkäthyl = C^4H^5Zn; Arsenbimethyl = $(C^2H^3)^2As$, Arsenbiäthyl = $(C^4H^5)^2As$; Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb$, Stibäthyl = $(C^4H^5)^3Sb$ u. s. w. Ausserdem können die Alkohol-Radicale als Substitute für den Wasserstoff, besonders im Ammoniak und im Harnstoff, eintreten, wodurch eine grosse Zahl von neuen höchst interessanten Verbindungen entsteht, welche genau den Typus der Substanz an sich tragen, von welcher sie abstammen, wie folgende Beispiele zeigen:

1. Ammoniak (H^3N) = $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 2. Aethylamin (C^4H^7N) = $\left.\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right\}N$

3. Methyläthylamin (C^6H^9N) = $\left.\begin{matrix}H\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}N$ 4. Methyläthylamylamin $(C^{16}H^{19}N)$ = $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}N$ u. s. w.

1. Harnstoff $(C^2H^4N^2O^2)$ = $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C^2HNO^2$ 2. Methylharnstoff $(C^4H^6N^2O^2)$ = $\left.\begin{matrix}H\\H\\C^2H^3\end{matrix}\right\}N + C^2HNO^2$

3. Methyläthylharnstoff $(C^8H^{10}N^2O^2)$ = $\left.\begin{matrix}H\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}N + C^2HNO^2$ u. s. w.

5. **Die Alkohol-Radicale werden in Substitutionsproducte übergeführt.**

Die verschiedenen den Alkoholen zu Grunde liegenden Radicale erleiden, besonders in ihren Verbindungen mit den Combustoren, durch den Einfluss der letzteren Zersetzungen in der Weise, dass aus dem Radical ein bis alle Aequivalente Wasserstoff austreten und durch eine entsprechende Zahl von Aequivalenten des einwirkenden Combustors substituirt werden, wodurch ebenfalls die Zahl der Zersetzungsproducte der Alkohole und der mit diesen in Beziehung stehenden Verbindungen ausserordentlich vermehrt wird. Folgendes Beispiel wird hinreichen, um diese Zersetzungen zu veranschaulichen:

1. Aethyloxyd = C^4H^5O 2. Aethylchloroxyd = $C^4\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}O$

3. Aethylbichloroxyd = $C^4\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}O$ 4. Aethyltrichloroxyd = $C^4\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}O$

5. Aethyltetrachloroxyd = $C^4\begin{matrix}H\\Cl^4\end{matrix}O$ 6. Aethylpentchloroxyd = C^4Cl^5O.

6. **Die Radicale der Alkohole werden gänzlich zerstört.** Besonders wichtig ist hierbei, dass unter Mitwirkung oxydirender Körper oder gewisser Fermente die Radicale der Alkohole 2 Aeq. Wasserstoff verlieren und sich in die Radicale der Ameisensäuren umwandeln. Aus jedem Alkohol lässt sich somit auf diese Weise die entsprechende Ameisensäure darstellen, deren Radical 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält als das Radical des umgewandelten Alkohols. Hiernach geht der

Methyl-Alkohol . . = $C^2 H^4 O^2$ in Ameisensäure . . = $C^2 H^2 O^4$
Aethyl-Alkohol . . = $C^4 H^6 O^2$ in Essigsäure = $C^4 H^4 O^4$
Propyl-Alkohol . . = $C^6 H^8 O^2$ in Propionsäure. . . = $C^6 H^6 O^4$
Butyl-Alkohol. . . = $C^8 H^{10} O^2$ in Buttersäure. . . . = $C^8 H^8 O^4$
Amyl-Alkohol . . . = $C^{10} H^{12} O^2$ in Baldriansäure . . = $C^{10} H^{10} O^4$ über u. s. w.

Die Alkohole stehen also in sehr nahem Zusammenhange mit der Reihe der Ameisensäuren und mit den Aldehyden (vergleiche S. 154).

Was endlich die **Verbindungsfähigkeit** der Alkohole selbst betrifft, so sind diese, wie schon erwähnt worden, indifferent; dennoch scheinen sie sich mit einigen Salzen, z. B. mit Chlorcalcium, vereinigen zu können zu krystallisirbaren Producten, den sogenannten **Alkoholaten**, welche am besten mit den Hydraten der unorganischen Chemie verglichen werden können.

1. Methylalkohol, Methyloxydhydrat, Holzgeist = $C^2H^4O^2$ = $(C^2H^3)O + HO$ = MeO, HO.

Aequivalent = 32.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Fertig gebildet wird der Holzgeist nicht in der Natur angetroffen; dagegen scheint sein Radical, das Methyl = C^2H^3, ein Bestandtheil vieler natürlicher organischer Verbindungen zu sein. Besonders interessant ist in dieser Beziehung das Gaultheriaöl (s. unten), welches man mit Bestimmtheit als spiroylsaures Methyloxyd erkannt hat. Der Holzgeist bildet sich hauptsächlich bei der trockenen Destillation des Holzes und findet sich neben vielen anderen Verbindungen in dem wässerigen Theile (s. S. 162) der flüssigen Destillationsproducte. Zu seiner Darstellung wird diese wässerige Flüssigkeit zuerst mit Kalk gesättigt, wobei sich auf der Oberfläche derselben viele brenzliche Oele ausscheiden, welche entfernt werden. Die von diesen getrennte Flüssigkeit wird nun der Destillation unterworfen und hierbei der rohe Holzgeist als gelbe, an der Luft braun werdende, widerlich riechende, leicht entzündliche Flüssigkeit gewonnen. Zur weiteren Reinigung wird

der rohe Holzgeist mehrmals über gebranntem Kalk abdestillirt und auf diese Weise der gereinigte Holzgeist als wasserhelle, farblose, geistig riechende und schmeckende Flüssigkeit erhalten. Der gereinigte Holzgeist enthält nun hauptsächlich noch Xylit, Mesyt und Methol (s. Anhang zum Holzgeist), von welchen er sich schwierig auf die Weise trennen lässt, dass man ihn einige Tage mit viel geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung lässt (wobei sich Holzgeist-Chlorcalcium in schönen Krystallen bildet) und das hierbei erhaltene Gemenge bei 100° destillirt. Xylit und Mesyt gehen über; in der Retorte zurück bleibt Holzgeist-Chlorcalcium und Methol. Der Rückstand wird mit dem doppelten Gewichte Wasser übergossen und auf dem Wasserbade destillirt, wobei das Holzgeist-Chlorcalcium zersetzt wird und wasserhaltiger Holzgeist nebst Methol überdestillirt, während in der Retorte eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser zurückbleibt. Das erhaltene Destillat wird mit mehr Wasser verdünnt, wodurch sich das Methol auf der Oberfläche der Flüssigkeit in öligen Tropfen ausscheidet und abgenommen wird, während die wässerige Flüssigkeit wieder auf dem Wasserbade destillirt und der zuerst übergehende Theil endlich noch mehrmals über gebranntem Kalk rectificirt und so der reine Holzgeist erhalten wird. Nach *Wöhler* kann man den Holzgeist leichter und chemisch rein erhalten, wenn man den rohen Holzgeist mit Schwefelsäure und saurem oxalsauren Kali kocht, wobei eine ölige Flüssigkeit übergeht, während sich in dem Halse der Retorte Krystalle von oxalsaurem Methyloxyd absetzen. Diese werden zwischen Fliesspapier ausgepresst, einige Zeit im Schmelzen erhalten und dann in einem Destillationsapparate mit reinem Wasser gekocht, wodurch sie zersetzt werden und wässeriger Holzgeist übergeht, während Oxalsäure zurückbleibt. Der wässerige Holzgeist wird durch Destillation über gebranntem Kalk entwässert und chemisch rein erhalten.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung: Der Holzgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, vollkommen farblose, eigenthümlich ätherisch riechende, erwärmend brennend schmeckende, indifferente, leicht entzündliche und mit schwach leuchtender bläulicher Flamme verbrennende, bei 64° bei 712$^{m. m.}$ Barometerstand siedende, mit Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und brenzlichen Oelen in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von 0.796 spec. Gew. bei 15,5.°

Er löst viele Körper, besonders viele Harze auf; auch Kali ist darin löslich und die Lösung nimmt nicht die geringste Färbung an. Der Holzgeist wird sehr häufig angewandt anstatt des Weingeistes (s. diesen) zur Darstellung von Firnissen, als Brennmaterial u. s. w. — Die Constitution des Holzgeistes ist schon in der Einleitung zu den Basen (s. S. 544) besprochen worden. Innerlich genossen wirkt der Holzgeist berauschend.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der Holzgeist ist eine der beständigsten organischen Verbindungen. Er lässt sich ohne Zersetzung destilliren und Jahre lang, selbst bei Zutritt der Luft aufbewahren. Dennoch kann er unter Mitwirkung der Combustoren, Säuren, Basen, Salze u. s. w. leicht in ganze Reihen anderer Körper übergeführt werden. Betrachten wir den Holzgeist als Methyloxyd-Hydrat $= (C^2H^3)O + HO$, das heisst also als eine Verbindung von Wasser mit dem Monoxyde eines organischen Radicales $= C^2H^3$, des Methyls, so können wir bei der Beschreibung der Umsetzungen und Zersetzungen desselben besonders folgende wichtige Momente unterscheiden (s. auch oben S. 545):

1) Das im Holzgeist enthaltene Radical Methyl wird in Freiheit gesetzt und im unverbundenen Zustande abgeschieden.

2) Das im Holzgeist enthaltene Radical Methyl bleibt, wie es im Holzgeiste vorokmmt, mit Sauerstoff verbunden. Es wird entweder reines Methyloxyd $= C^2H^3O$ (Methyläther) abgeschieden, oder es bilden sich Verbindungen desselben mit Säuren, sogenannte Methyloxyd-Salze. Das Methyloxyd kann mit jeder unorganischen wie organischen, starken oder schwachen Säure vereinigt werden, sobald man es im *Status nascendi* (z. B. in dem Augenblicke, wo es in dem Holzgeiste von dem Hydratwasser getrennt wird) mit irgend einer Säure in Berührung bringt. Da sich also das Methyloxyd selbst nicht direct mit den Säuren vereinigt und da die Methyloxydsalze nur auf indirecte Weise unmittelbar, besonders aus dem Holzgeiste, gewonnen werden, so sind sie ebenfalls als Zersetzungsproducte des letztern zu betrachten, als Producte, in welchen das im Holzgeiste mit Methyloxyd verbundene Hydratwasser durch irgend eine Säure ersetzt oder vertreten wird.

3) Das im Holzgeist enthaltene und in diesem mit Sauerstoff verbundene Radical Methyl wird ausgeschieden, geht aber in demselben Momente mit einem andern Combustor, mit Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, eine Verbindung ein, die ihrer Zusammensetzung nach dem Methyloxyd entspricht. Es bilden sich Chlormethyl $= (C^2H^3)Cl$, Jodmethyl $= (C^2H^3)J$ u. s. w.

4) Das im Holzgeist enthaltene Radical Methyl wird unverändert ausgeschieden, vereinigt sich aber mit Metallen in verschiedenen Verhältnissen zu gepaarten Metallradicalen, die wie die reinen Metalle verbindungsfähig sind und ganz die Rolle von einfachen verbrennlichen Elementen spielen. Auf diese Weise entstehen das Arsenmethyl, Stibmethyl, Zinkmethyl u. s. w.

5) Das im Holzgeist enthaltene Radical Methyl wird nicht unverändert ausgeschieden, sondern in verschiedene Substitutionsproducte übergeführt.

6) Das im Holzgeist enthaltene Radical Methyl wird vollständig zerstört und in Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Wasser, Ameisensäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und andere Producte mehr übergeführt.

1. Methyl = C^2H^3 = Me.

Das Radical Methyl kann nicht unmittelbar aus dem Holzgeiste abgeschieden werden; nach *Frankland* kann man es aber leicht erhalten, wenn man Jodmethyl (s. unten) mit metallischem Zink in einer luftfreien zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt, die Glasröhre dann unter Wasser öffnet und das hierbei in grosser Menge entweichende Methylgas auffängt; oder wenn man Cyanmethyl (s. dieses) durch Kalium zersetzt. *Kolbe* hat das Methylgas bei der Elektrolyse der Essigsäure erhalten (s. S. 166). Nach ihm kann man es leicht rein darstellen, wenn man durch eine möglichst concentrirte Lösung von essigsaurem Kali, welche durch eine poröse Scheidewand in zwei Theile getheilt wird, einen galvanischen Strom in der Weise durchtreten lässt, dass man die an jedem Pole freiwerdenden Gase besonders auffangen kann. An dem negativen Pole wird Wasserstoff, an dem positiven Pole dagegen ein Gasgemenge frei, welches nach dem Behandeln mit Kali und Schwefelsäure reines Methylgas ist. (Ueber die Zersetzung des Cyanäthyl durch Kalium und des Jodäthyl durch Zink, wobei sich das mit dem Methyl polymere Aethylwasserstoffgas = C^4H^5+H bildet, siehe unten bei den betreffenden Verbindungen.)

Das reine Methyl ist ein farbloses, geruchloses, indifferentes, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliches, leicht entzündliches und mit schwach leuchtender Flamme verbrennendes Gas. Es bleibt bei —18° und bei +3° unter einem Drucke von 20 Atmosphären noch gasförmig. Wird 1 Vol. desselben mit 2 Vol. Chlorgas in Berührung gebracht, so bilden sich 2 Vol. Chlorwasserstoff und 1 Vol. einer gasförmigen Verbindung = C^2H^2Cl.

2*a*. Methyloxyd, Methyläther = C^2H^3,O = Meo.

Das Methyloxyd oder der Methyläther kann auf verschiedene Weise aus dem Holzgeiste abgeschieden werden. Am leichtesten erhält man ihn, wenn man 1 Theil reinen Holzgeist mit 3 Thln. englischer Schwefelsäure in einem Destillationsapparate erhitzt und das sich entwickelnde Gas erst durch Wasser, dann durch Kalilauge und endlich durch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre leitet, bevor man es über Quecksilber aufsammelt. Es ist dann reines Methyloxydgas. Nach *Berthelot* wird der Holzgeist auf dieselbe Weise zersetzt, wenn man ihn in verschlossenen Gefässen mit krystallisirtem Chlorcalcium einige Zeit auf 250—300° erhitzt. Auch scheint er sich nach *Kuhlmann* in geringer Menge neben vielen anderen Producten zu bilden, wenn

man Holzgeist mit Zinnbichlorid ($SnCl^2$) oder Eisensesquichlorid (Fe^2Cl^3) oder Antimontrichlorid ($SbCl^3$) destillirt.

Das Methyloxyd ist ein farbloses, ätherartig riechendes, bei —16° noch nicht flüssig werdendes, leicht entzündliches und mit schwach leuchtender blauer Flamme brennendes Gas. Wasser von + 18° absorbirt davon sein 37faches Volumen, dagegen absorbiren Alkohol, Holzgeist, Aether und Schwefelsäurehydrat dasselbe in viel grösserer Menge. Das Methyloxyd ist ziemlich indifferent und kann direct nur mit den stärksten Säuren vereinigt werden (s. unten).

Leitet man das Methyloxydgas über erhitztes Kalihydrat, so entweicht Wasserstoffgas und es bleiben ameisensaures und kohlensaures Kali zurück.

Lässt man auf Methyloxydgas in einem grossen Ballon langsam Chlorgas einwirken, so bildet sich zunächst das **Methylchloroxyd** = $C^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Cl \end{matrix} \right., O$, eine leicht bewegliche, die Augen zu Thränen reizende, erstickend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit von 1,315 spec. Gew. — Lässt man das Chlorgas rasch auf das Methyloxydgas einwirken, so bildet sich das **Methylbichloroxyd** = $C^2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl^2 \end{matrix} \right., O$, ebenfalls eine erstickend riechende, auf die Augen reizend wirkende Flüssigkeit, welche von *Löwig* **Formyloxychlorid** genannt wird. — Lässt man das Chlorgas längere Zeit unter Mitwirkung des Sonnenlichtes auf das Methyloxydgas einwirken, so entsteht das **Methyltrichloroxyd** oder sogenannte **Chlorformyloxychlorid** = C^2Cl^3, O. Dieses ist eine farblose, sehr erstickend riechende, bei 100° siedende Flüssigkeit von 1,594 spec. Gew. — Lässt man auf dieselbe Holzgeist einwirken, so bildet sich **chlorformylsaures Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^2ClO^3$, als ölige, bei 78° siedende Flüssigkeit.

2b. Methyloxydsalze.

Die sogenannten Methyloxydsalze können auf verschiedene Weise aus dem Holzgeiste dargestellt werden: entweder kocht man den Holzgeist unmittelbar mit den Säuren, oder man erhitzt ein Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure mit einem Salze der Säure, welche man mit dem Methyloxyd vereinigen will, oder man löst die zu verbindende Säure in wasserfreiem Holzgeist auf oder vertheilt sie in demselben und leitet zu diesem Gemenge einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas.

1. Holzgeist und Schwefelsäure:

Schon bei der Darstellung des Methyloxydgases (s. S. 550) haben wir gefunden, dass die Schwefelsäure, wenn sie zu 2 Thln. mit 1 Thl. Holzgeist erhitzt wird, den letzteren in Methyloxyd und Wasser zerlegt.

Destillirt man 1 Thl. Holzgeist mit 8—10 Thln. reiner englischer Schwefelsäure oder leitet man Methyloxydgas direct zu wasserfreier Schwefelsäure, so erhält man das **neutrale schwefelsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O + SO^3$, eine ölartige, farblose, etwas knoblauchähnlich schmeckende, bei 188° ohne Zersetzung überdestillirende Flüssigkeit von 1,324 spec. Gew.

Leitet man in reines schwefelsaures Methyloxyd einen Strom von getrocknetem Ammoniakgas, so entsteht unter Erhitzung eine feste, krystallinische, weisse Masse, das **Sulfomethylan** = $H^3N + C^2H^3O, SO^3$ (schwefelsaures Methyloxyd-Ammoniak) Destillirt man schwefelsaures Methyloxyd mit Cyankalium, so erhält man das sogenannte Stickstoffacetyl (s. S. 170).

Vermischt man 1 Thl. wasserfreien Holzgeist mit 2 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat und kühlt das Gemenge, welches sich bedeutend

erhitzt, ziemlich stark ab oder concentrirt es sorgfältig, so erhält man weisse, sauer schmeckende, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger lösliche, bei längerem Aufbewahren sich allmälig zersetzende Krystallnadeln einer starken gepaarten Säure, der **Methyloxydschwefelsäure, Methylenschwefelsäure** $= HO(C^2H^3O, SO^3) + SO^3 = C^2H^3O + 2SO^3 + HO$, welche sich auch bildet, wenn man das neutrale schwefelsaure Methyloxyd mit Wasser in Berührung bringt und gelinde erwärmt. Die Methyloxydschwefelsäure bildet mit allen Basen, auch mit Baryt und Bleioxyd, in Wasser lösliche, krystallisirbare, farblose Salze, welche sich beim Erhitzen unter Entwicklung von neutralem schwefelsaurem Methyloxyd und Hinterlassung des schwefelsauren Salzes von der Basis zersetzen.

Leitet man den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in stark abgekühlten Holzgeist, so bildet sich eine eigenthümliche, jedoch noch nicht näher bekannte Säure, die **Isomethionsäure.**

2. Holzgeist und Salpetersäure:

Erhitzt man Holzgeist mit Salpetersäure, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und es bilden sich hauptsächlich Ameisensäure, Wasser und salpetrige Säure. Destillirt man jedoch ein Gemenge von 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure und hält die Vorlage kalt, so erhält man das **salpetersaure Methyloxyd** $= C^2H^3O + NO^5$, eine farblose, schwach ätherisch riechende, leicht entzündliche und mit gelber Flamme brennende, bei 66° siedende Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew. Es ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass, wenn man es plötzlich auf etwa 150° erhitzt, es mit heftiger Explosion abbrennt.

3. Holzgeist und Borsäure:

Leitet man in Holzgeist Chlorborongas, bis sich Chlorwasserstoffgas zu entwickeln anfängt, so bildet sich eine wasserhelle, leicht bewegliche, durchdringend riechende, bei 72° siedende, mit grüner Flamme brennende Verbindung von 0,955 spec. Gewicht, das **basisch borsaure Methyloxyd** $= 3(C^2H^3O) + BO^3$. Erhitzt man fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit demselben Gewichte wasserfreiem Holzgeist so lange, indem man den übergehenden Holzgeist immer wieder zurückgiesst, bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist, so bildet sich das **saure borsaure Methyloxyd** $= C^2H^3O + 2BO^3$, welches aus dem Rückstand mit Aether ausgezogen und beim Verdampfen der ätherischen Lösung und Erwärmen des Rückstandes bis auf 200° rein, als eine durchsichtige, spröde, glasartige, beim Erhitzen weich und zähe werdende Masse zurückbleibt.

Die Verbindungen der Borsäure mit Methyloxyd werden beim Uebergiessen mit Wasser augenblicklich zu Holzgeist und freier Borsäure zersetzt.

4. Holzgeist und Kohlensäure:

Löst man in reinem Holzgeist wasserfreien Baryt auf und leitet in die Lösung getrocknetes kohlensaures Gas, so entsteht ein weisser, perlmutterglänzender, in Wasser leicht, in Weingeist und Holzgeist nicht löslicher Niederschlag von **methyloxydkohlensaurem Baryt** $= BaO(C^2H^3O, CO^2) + CO^2$. Es ist jedoch nicht möglich, diese gepaarte Säure in reinem Zustande abzuscheiden, da sie sehr leicht zersetzbar ist. Ein neutrales kohlensaures Methyloxyd ist noch nicht bekannt.

5. Holzgeist und Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas = $C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$, siehe „Führer in d. unorg. Chem.," S. 200):

Bringt man reinen Holzgeist in einen mit Phosgengas gefüllten Ballon, so bildet sich eine farblose, leicht bewegliche, durchdringend stechend riechende, in Wasser untersinkende, mit grüner Flamme brennende Verbindung, das **oxychlorkohlensaure Methyloxyd** = $HO\,(C^2H^3O, CO^2) + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$, während zugleich Chlorwasserstoffgas frei wird.

Bringt man das oxychlorkohlensaure Methyloxyd mit wässerigem Ammoniak in Berührung, so entsteht das **Urethylan** = $C^4H^5NO^4$, eine in farblosen, bei 52° schmelzenden, bei 177° ohne Zersetzung sublimirenden Tafeln krystallisirende, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure zu Holzgeist, schwefelsaurem Ammoniak und Kohlensäure zerlegt wird. Das Urethylan bildet sich ebenfalls, wenn man Chlorcyangas in wässerigen Holzgeist leitet.

6. Holzgeist und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff = CS^2, s. „Führer in d. unorg. Chem.," S. 204):

Setzt man zu einer Auflösung von Kali in Holzgeist Schwefelkohlenstoff, so löst sich dieser auf und man erhält seidenglänzende, weisse, federartige Krystalle von **methyloxyd-sulfokohlensaurem** oder **methylxanthogensaurem Kali** = $KO, (C^2H^3O, CS^2) + CS^2$. Löst man diese Krystalle in Holzgeist auf und setzt zu der Lösung fein zerriebenes Jod, so scheiden sich unter Erhitzung und reichlicher Gasentwicklung Schwefel und Jodkalium aus und zugleich wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein braunes Oel bemerkbar, welches bei mehrmaliger Rectification reines **sulfokohlensaures Methyloxyd** = C^2H^3O, CS^2, eine gelbliche, leicht bewegliche, süsslich schmeckende, aromatisch-kräftig riechende, bei 170° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit liefert. Durch Chlor wird das sulfokohlensaure Methyloxyd sogleich zersetzt und eine krystallinische Substanz gebildet.

7. Holzgeist mit Cyansäure und Cyanurensäure:

Leitet man die Dämpfe von Cyansäurehydrat in wasserfreien Holzgeist, so scheiden sich dünne, weisse, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle von cyanurensaurem Methyloxyd (?) aus. Destillirt man nach *Wurtz* ein Gemenge von methyloxydschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali, so erhält man ein Destillat, dessen flüchtigster Theil reines **cyansaures Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^2NO$, eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige Verbindung ist. Der Rückstand dagegen ist **cyanurensaures Methyloxyd** = $3(C^2H^3O) + C^6N^3O^3$, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 140° schmelzenden, bei 295° verdampfenden Krystallen erhalten wird.

Bringt man das cyansaure Methyloxyd mit Ammoniak in Berührung, so entsteht eine eigenthümliche feste Substanz, der **Acetylharnstoff** oder **Methylharnstoff** = $C^4H^6N^2O^2$, welcher nach *Wurtz* auch erhalten wird, wenn man schwefelsaures Methylamin (s. dieses) mit cyansaurem Kali erwärmt. Der Methylharnstoff krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen, an der Luft zerfliesslichen Prismen. Seine wässerige Lösung giebt mit Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von salpetersaurem Methylharnstoff = $C^4H^6N^2O^2, HO, NO^5$. Der Methylharnstoff kann betrachtet werden als gewöhnlicher Harnstoff

(s. diesen $= C^2 H^4 N^2 O^2$), worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl ersetzt ist, also $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right. , N^2 O^2$.

Erwärmt man cyansaures Methyloxyd mit Wasser, so entsteht der **Metacetylharnstoff** oder **Dimethylharnstoff** $= C^6 H^8 N^2 O^2$, welcher sich nach *Wurtz* auch bei der Einwirkung des Methylamins (s. dieses) auf das cyansaure Methyloxyd bildet. Der Dimethylharnstoff krystallisirt leicht in luftbeständigen, weissen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, gegen 97° schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen. Beim Kochen mit Kalilauge wird er zu Kohlensäure, welche mit dem Kali verbunden bleibt, und zu Methylamin (s. dieses) zersetzt. Er kann als gewöhnlicher Harnstoff betrachtet werden, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Methyl ersetzt werden, also $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ 2\,(C^2 H^3) \end{matrix} \right. , N^2 O^2$.

Erhitzt man cyansaures Methyloxyd mit Kalilauge, so wird reines Methylamin (s. dieses) frei.

8. Holzgeist und Oxalsäure:

Wenn man gleiche Theile von wasserfreiem Holzgeist und Oxalsäurehydrat so lange mit einander destillirt und das Uebergehende immer wieder zurückgiesst, bis das Destillat erstarrt; oder wenn man gleiche Theile von Holzgeist, Oxalsäure und Schwefelsäure zusammen destillirt und das erhaltene Destillat an der Luft verdampft und die Krystalle bis zum Schmelzen erhitzt, so erhält man das reine **oxalsaure Methyloxyd** $= C^2 H^3 O + C^2 O^3$ in schönen, farblosen, rhombischen, luftbeständigen, bei 51° schmelzenden, bei 161° siedenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen.

Wird dieses mit Wasser gekocht, so zerfällt es zu Kleesäure und Holzgeist (hierauf beruht die Darstellung des reinen Holzgeistes, s. S. 548). In analoger Weise wird es auch durch die wässerigen Alkalien zersetzt. Leitet man zu oxalsaurem Methyloxyd Ammoniakgas und behandelt die hierbei sich bildende weisse Masse mit siedendem Alkohol, so erhält man beim Erkalten der heissen Lösung weisse perlmutterglänzende Krystalle von **oxaminsaurem Methyloxyd, Oxamethylan** $= C^2 H^3 O + C^4 H^2 N O^5$ (Oxaminsäure s. S. 108). Schüttelt man das oxalsaure Methyloxyd mit wässerigem Ammoniak, so zerfällt es damit zu Holzgeist und Oxamid (s. S. 108). Auch durch Chlor wird das oxalsaure Methyloxyd zersetzt und in verschiedene neue Producte umgewandelt, welche besonders von *Cahours* untersucht worden sind. Lässt man nach *Cahours* das Chlor unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes darauf einwirken, so entsteht zuerst eine flüssige Verbindung $= C^4 H Cl^2 O^4$, welche beim Uebergiessen mit Wasser sogleich zu Oxalsäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt; dann bildet sich eine weisse, perlmutterglänzende, feste, in Blättchen krystallisirende Substanz $= C^4 Cl^3 O^4$, **oxalsaures Methyltrichloroxyd** ($C^2 Cl^3 O + C^2 O^3$). Dieses ist dadurch ausgezeichnet, dass es beim Erwärmen erst schmilzt und fast unverändert sublimirt. Wird aber sein Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt es vollständig in Kohlenoxyd und in Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas). Wird es mit Holzgeist erwärmt, so entwickelt sich viel Phosgengas, es bildet sich Chlorwasserstoff und eine erstickend riechende, wasserhelle, bei 80° siedende und destillirende, ölige Flüssigkeit, **ameisensaures Methylchloroxyd** $= (C^2 H^2 Cl) O + C^2 HO^3 = C^4 H^3 Cl O^4$, sowie auch oxalsaures Methyloxyd. Ganz analog wirken auch die anderen Alkohole auf das oxalsaure Methyltrichloroxyd.

9. Holzgeist und Bernsteinsäure:

Leitet man in eine heisse Auflösung von Bernsteinsäure in Holzgeist Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser unreines **bernsteinsaures Methyloxyd** $= C^2 H^3 O + C^4 H^2 O^3$ aus, welches durch Waschen mit verdünntem kohlensaurem Natron, Wasser und Destilliren rein erhalten wird. Es krystallisirt als weisse, feste, bei 20° schmelzende, bei 198° siedende, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse.

10. Holzgeist und Weinsäure:

Wenn man gleiche Gewichte Weinsäure und Holzgeist so lange kocht, bis die Weinsäure gelöst ist, die erhaltene Lösung zur Syrups-

consistenz abdampft und in den luftleeren Raum neben Schwefelsäure setzt, so erhält man farblose, geruchlose, sauer schmeckende, in Wasser, Weingeist und Holzgeist leicht lösliche, in höherer Temperatur zu Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd, einem flüchtigen Oele und Wasser zerfallende prismatische Krystalle der sogenannten **Methyloxydweinsäure** $= HO(C^2H^3O, C^4H^2O^5) + C^4H^2O^5$. Diese ist eine gepaarte Säure; sie vereinigt sich mit den Basen zu meistens in Wasser löslichen krystallinischen Salzen.

Eine ganz analoge Verbindung, die **Methyloxydtraubensäure** $= HO(C^2H^3O, C^4H^2O^5) + C^4H^2O^5 + 2aq.$, bildet sich, wenn man den Holzgeist mit Traubensäure längere Zeit erwärmt. Ihre Krystalle sind weiss, prismatisch und reagiren sauer.

11. Holzgeist und Citronsäure:

Löst man Citronsäure in der Wärme in Holzgeist auf, leitet in die Lösung Chlorwasserstoffgas und unterwirft die erhaltene Flüssigkeit einer Destillation, so destilliren zunächst Chlormethyl und überschüssiger Holzgeist und bei 90° eine leichte gelbliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach 24 Stunden prismatische Krystalle von **citronsaurem Methyloxyd** $= 3(C^2H^3O) + 2C^6H^3O^6$ ausscheiden. Die übrig bleibende Flüssigkeit soll $= C^2H^3O + C^6H^3O^6$ sein.

12. Methyloxyd und Ameisensäure:

Destillirt man gleiche Theile von schwefelsaurem Methyloxyd und getrocknetem ameisensaurem Natron mit einander, so bleibt schwefelsaures Natron zurück, während **ameisensaures Methyloxyd** $= C^2H^3O + C^2HO^3$ als wasserhelle, farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende, bei 38° siedende Flüssigkeit überdestillirt.

Leitet man zu dem ameisensauren Methyloxyd nach *Cahours* Chlorgas, so wirkt dieses auch unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes nur sehr langsam ein und es bildet sich zuletzt eine gelbe Flüssigkeit, welche durch Destillation farblos erhalten wird und in verschieden flüchtige Theile getrennt werden kann. Ihr Hauptbestandtheil ist das **formylchlorsaure Methyltrichlorid** $= C^4Cl^4O^4 = C^2Cl^3O + C^2ClO^3$, worin also aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Dieses erscheint als eine farblose, erstickend riechende, bei 180—185° siedende Flüssigkeit von 1,724 spec. Gew. Durch Kali wird es nicht zersetzt; mit Alkohol oder Holzgeist vermischt erhitzt es sich und mit letzterem bildet es ameisensaures Methylchloroxyd (s. S. 554). Wird es einer Temperatur von 350° ausgesetzt, so zerfällt es in Phosgengas (CClO), zu welchem es polymer ist. Wird es mit Ammoniak übergossen, so bildet sich Salmiak und eine in weissen, perlmutterglänzenden, in Wasser nicht, in Aether leicht löslichen Schuppen krystallisirende Verbindung, das **Chloracetamid** $= C^4H^2Cl^3NO^2$; zugleich mit diesem bildet sich jedoch auch das **ameisensaure Methylbichloroxyd** $= C^2HCl^2, O + C^2HO^3$.

13. Holzgeist und Essigsäure:

Destillirt man ein Gemenge von 2 Thln. Holzgeist, 1 Thl. Essigsäurehydrat und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat, so geht hierbei **essigsaures Methyloxyd** $= C^2H^3O + C^4H^3O^3$ über. Dasselbe wird durch Behandeln mit Chlorcalcium und Aetzkalk gereinigt und erscheint dann als eine sehr leicht bewegliche, farblose, angenehm ätherisch riechende, leicht entzündliche, bei 56° siedende, in Wasser etwas, in Alkohol, Aether und Holzgeist in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit. Es findet sich übrigens auch im rohen Holzgeiste und besonders in dem sogenannten Holzessig.

Leitet man die Dämpfe des essigsauren Methyloxydes über ein glühendes Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk, so entwickelt sich Wasser-

stoffgas und es bilden sich ameisensaures und essigsaures Kali. Lässt man Chlorgas auf das essigsaure Methyloxyd einwirken, so entstehen je nach der Dauer der Einwirkung folgende Substitutionsproducte: 1) Das **essigsaure Methylbichloroxyd** = $C^2HCl^2, O + C^4H^3O^3$, eine farblose, wasserhelle, stechend riechende, süsslich-brennend schmeckende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 1,25 spec. Gew. Wird sie mit Wasser in Berührung gebracht, so zerfällt sie zu Essigsäure, Ameisensäure und Chlorwasserstoff. Wird sie mit mehr Chlor behandelt, so geht sie in **bichloracetylsaures Methylbichloroxyd** = $C^2HCl^2, O + C^4HCl^2, O^3$ über, und lässt man auf dieses wieder Chlor einwirken, so bildet sich das **bichloracetylsaure Methyltrichloroxyd** = $C^2Cl^3, O + C^4HCl^2, O^3$. 2) Leitet man durch essigsaures Methyloxyd so lange Chlorgas, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr gebildet wird, so erhält man eine farblose, wasserhelle, pfeffermünzartig riechende, bei 143° siedende Flüssigkeit, das **essigsaure Methyltrichloroxyd** = $C^2Cl^3, O + C^4H^3O^3$. Vermischt man essigsaures Methyloxyd mit Schwefelsäurehydrat, so entstehen Methyloxydschwefelsäure und Essigsäurehydrat.

14. Holzgeist und Buttersäure:

Erwärmt man ein Gemenge von 4 Thln. Buttersäure mit 3 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Schwefelsäure gelinde, so scheidet sich in kurzer Zeit auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige, farblose, nach Holzgeist riechende, bei 98° siedende Flüssigkeit von 0,904 spec. Gew. aus, das **buttersaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^8H^7O^3$.

15. Holzgeist und Baldriansäure:

Destillirt man 4 Thle. baldriansaures Natron mit 4 Thln. Holzgeist und 3 Thln. Schwefelsäure und giesst man das Uebergehende mehrmals wieder in die Retorte zurück, so erhält man endlich als Destillat **baldriansaures Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{10}H^9O^3$ als leicht bewegliche, wasserhelle, gewürzhaft riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit von 0,8806 spec. Gew.

16. Holzgeist und Capronsäure:

Beim Erwärmen von Holzgeist mit Capronsäure und Schwefelsäure bildet sich das **capronsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{12}H^{11}O^3$.

17. Holzgeist und Caprylsäure:

Beim Erwärmen eines Gemenges von Holzgeist, Caprylsäure und Schwefelsäure bildet sich das **caprylsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{16}H^{15}O^3$. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark aromatisch riechende Flüssigkeit.

18. Holzgeist und Margarinsäure:

Wenn man durch eine Auflösung von Margarinsäure in Holzgeist Chlorwasserstoffgas leitet, so entsteht eine krystallinische, ohne Zersetzung flüchtige, schon durch die Wärme der Hand schmelzende Verbindung, das sogenannte **margarinsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{34}H^{33}O^3$.

19. Holzgeist und Oleinsäure:

Löst man Oleinsäure in Holzgeist auf und leitet in die Lösung Chlorwasserstoffgas, so bildet sich **oleinsaures Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^{36}H^{33}O^3$, eine ölige auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

20. Holzgeist und Benzoësäure:

Destillirt man 1 Thl. wasserfreien Holzgeist mit 2 Thln. Benzoësäure und 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und versetzt das Destillat mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche das **benzoësaure Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^{14}H^5O^3$ als farblose, ölige, angenehm balsamisch riechende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Holz-

geist leicht lösliche, bei 198,5° siedende Flüssigkeit aus. Dasselbe wird ebenfalls erhalten, wenn man hippursauren Kalk mit schwefelsaurem Methyloxyd destillirt.

Leitet man das benzoësaure Methyloxyd über glühenden Kalk, so wird es zersetzt, es entweichen brennbare Gase, es bilden sich Benzin und viele andere Producte. Leitet man Chlorgas zu benzoësaurem Methyloxyd, so bilden sich Chlorbenzoyl (s. S. 243), Chlorbenzoësäure (s. S. 235), Chlormethyl, Ameisensäure und Chlorwasserstoff.

21. Holzgeist und Spiroylsäure:

Destillirt man 2 Thle. Holzgeist, $1\frac{1}{2}$ Thl. Spiroylsäure und 1 Thl. Schwefelsäure mit einander, so erhält man das **spiroylsaure Methyloxyd, Gaultheriasäure, Methylspiroylsäure** = C^2H^3O, $C^{14}H^5O^5$. Diese Verbindung ist besonders deshalb von grossem Interesse, weil sie das einzige Methyloxydsalz ist, das man bis jetzt auch in der Natur fertig gebildet angetroffen hat. Sie bildet nämlich den Hauptbestandtheil des ätherischen **Gaultheriaöles** (s. S. 251). Dieses gewinnt man durch Destillation der Beeren der in Nordamerika wachsenden, der Familie der *Ericineen* angehörenden Wintergrünpflanze, *Gaultheria procumbens*, mit Wasser. Es ist gewöhnlich grünlich gefärbt, besitzt einen eigenthümlichen Wohlgeruch und ist daher ein geschätztes Parfüm. Wird es für sich destillirt, so geht zuerst ein reiner, dem Terpentinöl gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff über, das **Gaultherilen** = $C^{10}H^8$ (s. S. 484), eine farblose, leicht bewegliche, pfefferartig-angenehm riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit; der Siedepunkt steigt dann auf 224° und bei dieser Temperatur destillirt sodann das wirkliche spiroylsaure Methyloxyd, eine farblose, ölige, sehr angenehm aromatisch riechende und schmeckende, bei 211—224° siedende, in Wasser untersinkende, wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 1,173 spec. Gew. Das spiroylsaure Methyloxyd verhält sich gegenüber den Basen wie eine gepaarte Säure; es treibt selbst die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und bildet mit den Alkalien in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schön krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden meistens unlösliche pulverförmige Verbindungen, die methylspiroylsauren Salze.

Trägt man nach *Cahours* reines spiroylsaures Methyloxyd tropfenweise in ein Gemenge gleicher Theile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein, und verhindert man die Erwärmung durch Zusatz kleiner Mengen von kaltem Wasser, so entsteht eine durchsichtige tief orangegelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit dem 7—8fachen Volumen Wasser ein fester hellgelber Körper, die **Binitrogaultheriasäure** = C^2H^3O, $C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ (also binitrospiroylsaures Methyloxyd) ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein, in schwach gelblich gefärbten, in Wasser untersinkenden, in Alkohol löslichen, bei 124—125° zu einer gelben, beim Erkalten faserig erstarrenden Flüssigkeit schmelzenden, in höherer Temperatur bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt in kleinen glänzenden Blättchen sublimirenden Schuppen erhalten wird. Die Binitrogaultheriasäure giebt mit wässerigen Alkalien krystallisirbare Salze. Wird sie aber einige Zeit mit verdünnter Kalilauge gekocht, so wird Holzgeist frei und man erhält ein in Wasser schwer lösliches, prachtvoll rothes, auf glühende Kohlen geworfen detonirendes Salz, das **basisch binitrospiroylsaure Kali** = $2KO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$. Wird dieses Salz mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so löst es sich auf und beim Erkalten krystallisirt das **neutrale binitrospiroylsaure Kali** = $KO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ in schön chromgelb gefärbten Krystallen. Werden diese beiden Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so wird die reine **Binitrospiroylsäure** = $HO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ frei. Diese krystallisirt in seidenglänzenden, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslichen, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln oder kleinen harten Prismen. Sie treibt die Kohlensäure aus und bildet mit den verschiedenen Basen schöne krystallisirbare Salze. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine kirschrothe Färbung.

Neben der Binitrogaultheriasäure entstehen bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf das spiroylsaure Methyloxyd stets auch **Trinitrogaultheriasäure** = $C^2H^3O, C^{14}H^2(NO^4)^3O^5$ (trinitrospiroylsaures Methyloxyd), welche in durchsichtigen gelben Tafeln krystallisirt, und Pikrinsäure (s. Zersetzungen des Indigos).

Behandelt man das spiroylsaure Methyloxyd mit reiner rauchender Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine gelbe, in Nadeln krystallisirende, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche Substanz, in **nitrospiroylsaures Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{14}H^4(NO^4)O^5$. Wird dieses mehrere Wochen mit wässerigem Ammoniak digerirt, so scheiden sich kleine, sehr lebhaft glänzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche Nadeln von **Nitrospiroylamidsäure, Amilamid** = $C^{14}H^6(NO^4)N, O^4$ aus.

Lässt man Chlor kurze Zeit auf das spiroylsaure Methyloxyd einwirken, so bildet sich erst **a) chlorspiroylsaures Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{14}H^4ClO^5$ und bei längerer Einwirkung entsteht das **b) chlorspiroylsaure Methyloxyd,** welches in durchsichtigen, rhomboïdalen, gelblichen, bei 140° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ganz analog wirkt auch das Brom ein.

Digerirt man das spiroylsaure Methyloxyd einige Zeit mit Ammoniak, so bildet sich Spiroylamid (s. S. 254). Kocht man es mit wässerigen Alkalien, so wird es zu Holzgeist und spiroylsauren Alkalien zersetzt (s. S. 251). Bringt man es mit Kalium zusammen, so entwickelt sich unter heftiger Einwirkung viel Gas. Destillirt man es mit überschüssigem Baryt, so liefert es gleich der Anissäure (s. S. 258), mit welcher es metamer ist, das Anisol (s. S. 259).

22. Holzgeist und Anissäure:

Mengt man 2 Thle. reinen Holzgeist mit 1 Thl. krystallisirter Anissäure und 1 Thl. Schwefelsäure, so entsteht eine schön carminrothe Mischung, welche bei sorgfältiger Destillation erst Holzgeist, später **anissaures Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{16}H^7O^5$ giebt. Dieses krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 46—47° schmelzenden, in höherer Temperatur flüchtigen, angenehm riechenden, brennend schmeckenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Schuppen. Es ist indifferent, wird aber durch Salpetersäure, Chlor und Brom in ähnliche Producte übergeführt wie das spiroylsaure Methyloxyd.

23. Holzgeist und Korksäure:

Kocht man in einer Retorte 4 Thle. Holzgeist mit 2 Thln. Korksäure und 1 Thl. Schwefelsäure, so bleibt das **korksaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^8H^6O^3$ zurück. Dasselbe wird durch Waschen mit Wasser und Kali gereinigt, durch Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende, erst bei 240° siedende, in Wasser unauflösliche Flüssigkeit von 1,014 spec. Gew. Mit Ammoniak behandelt geht es in eine feste, weisse, krystallinische Substanz über.

24. Holzgeist und Camphersäure:

Kocht man 4 Thle. reinen Holzgeist lange mit 2 Thln. Camphersäure und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat, so ist in dem Rückstande **Methyloxydcamphersäure** = $HO, (C^2H^3O, C^{10}H^7O^3) + C^{10}H^7O^3$ enthalten und kann durch Zusatz von Wasser daraus abgeschieden werden. Sie krystallisirt leicht in langen concentrisch gruppirten Nadeln oder in vier- bis sechsseitigen Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht auflöslich. Ihre Lösungen lenken das polarisirte Licht nach rechts ab. Sie schmilzt bei 68° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung

von wasserfreier Camphersäure. Bei der Destillation mit Kali zersetzt sie sich zu Holzgeist und camphersaurem Kali.

25. Holzgeist und Schleimsäure:

Vermischt man 1 Thl. Schleimsäure zuerst mit 4 Thln. Schwefelsäure, lässt das Gemenge 24 Stunden stehen und schüttelt es dann mit 4 Thln Holzgeist, so bildet sich **schleimsaures Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^6H^4O^7$, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Es krystallisirt in farblosen, flachen, sechsseitigen, in der Hitze sich rasch zersetzenden Prismen.

26. Holzgeist mit Kalium:

Bringt man reinen Holzgeist mit Kalium in Berührung, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine weisse krystallinische Verbindung von **Methyloxyd-Kali** mit Methyloxydhydrat $= KO, C^2H^3O + HO, C^2H^3O$. Ganz analog wirkt Natrium ein.

3. Methyl mit den Combustoren Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Cyan.

1. **Fluormethyl** $= C^2H^3, Fl$.

Das Fluormethyl entwickelt sich als farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, wenn man Fluorkalium und schwefelsaures Methyloxyd zusammen destillirt. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoffgas.

2. **Chlormethyl** $= C^2H^3, Cl$.

Das Chlormethyl entwickelt sich als farbloses, ätherisch riechendes, selbst bei $-18°$ nicht flüssig werdendes, neutrales Gas, wenn man 1 Thl. Holzgeist mit einem Gemenge von 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäurehydrat, oder wenn man schwefelsaures Methyloxyd mit getrocknetem Kochsalz destillirt. Von Wasser wird das Chlormethylgas nur in geringer Menge zu einer ätherischen, etwas süsslich schmeckenden Flüssigkeit absorbirt. Das spec. Gew. des Gases ist = 1,731.

Leitet man das Chlormethylgas durch eine glühende Röhre, so zersetzt es sich zu Chlorwasserstoff und zu einem mit gelber Flamme brennenden Gase, dem **Methylengas** $= C^2H^2$, welches sich gleich dem Elayl (s. S. 517) mit Chlorgas direct vereinigen lässt. Leitet man das Chlormethylgas über erhitztes Kalihydrat, so zersetzt es sich zu Chlorkalium und ameisensaurem oder kohlensaurem Kali und es entweicht Wasserstoffgas.

Lässt man auf Chlormethyl unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlorgas einwirken, so bilden sich verschiedene Substitutionsproducte: 1) das **Methylchlorchlorid** $= C^2H^2Cl + Cl$, eine stark durchdringend riechende, bei 35,5° siedende Verbindung; 2) das **Methylbichlorchlorid** $= C^2HCl^2 + Cl$ ist entweder metamer oder identisch mit Chloroform (s. S. 157); 3) das **Methyltrichlorchlorid** $= C^2Cl^3 + Cl$ ist identisch mit dem auf S. 159 beschriebenen zweifach Chlorkohlenstoff. Wird es zugleich mit Schwefelwasserstoffgas durch eine mässig erhitzte Röhre geleitet, so entsteht das **Methylbisulfochlorchlorid** $= C^2ClS^2 + Cl$, eine gelbe, die Augen zu Thränen reizende, bei 70° siedende Verbindung von 1,46 spec. Gew. Dieselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure zusammen destillirt. Erwärmt man Chlormethyl mit Phosphorcalcium, so bilden sich eigenthümliche Verbindungen von Phosphor mit Methyl (s. unten).

3. **Brommethyl** $= C^2H^3, Br$.

Um das Brommethyl darzustellen, löst man 7 Thle. Brom vor-

stoffgas und es bilden sich ameisensaures und essigsaures Kali. Lässt man Chlorgas auf das essigsaure Methyloxyd einwirken, so entstehen je nach der Dauer der Einwirkung folgende Substitutionsproducte: 1) Das **essigsaure Methylbichloroxyd** = $C^2HCl^2, O + C^4H^3O^3$, eine farblose, wasserhelle, stechend riechende, süsslich-brennend schmeckende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 1,25 spec. Gew. Wird sie mit Wasser in Berührung gebracht, so zerfällt sie zu Essigsäure, Ameisensäure und Chlorwasserstoff. Wird sie mit mehr Chlor behandelt, so geht sie in **bichloracetylsaures Methylbichloroxyd** = $C^2HCl^2, O + C^4HCl^2, O^3$ über, und lässt man auf dieses wieder Chlor einwirken, so bildet sich das **bichloracetylsaure Methyltrichloroxyd** = $C^2Cl^3, O + C^4HCl^2, O^3$. 2) Leitet man durch essigsaures Methyloxyd so lange Chlorgas, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr gebildet wird, so erhält man eine farblose, wasserhelle, pfeffermünzartig riechende, bei 143° siedende Flüssigkeit, das **essigsaure Methyltrichloroxyd** = $C^2Cl^3, O + C^4H^3O^3$. Vermischt man essigsaures Methyloxyd mit Schwefelsäurehydrat, so entstehen Methyloxydschwefelsäure und Essigsäurehydrat.

14. Holzgeist und Buttersäure:

Erwärmt man ein Gemenge von 4 Thln. Buttersäure mit 3 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Schwefelsäure gelinde, so scheidet sich in kurzer Zeit auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige, farblose, nach Holzgeist riechende, bei 98° siedende Flüssigkeit von 0,904 spec. Gew. aus, das **buttersaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^8H^7O^3$.

15. Holzgeist und Baldriansäure:

Destillirt man 4 Thle. baldriansaures Natron mit 4 Thln. Holzgeist und 3 Thln. Schwefelsäure und giesst man das Uebergehende mehrmals wieder in die Retorte zurück, so erhält man endlich als Destillat **baldriansaures Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{10}H^9O^3$ als leicht bewegliche, wasserhelle, gewürzhaft riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit von 0,8806 spec. Gew.

16. Holzgeist und Capronsäure:

Beim Erwärmen von Holzgeist mit Capronsäure und Schwefelsäure bildet sich das **capronsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{12}H^{11}O^3$.

17. Holzgeist und Caprylsäure:

Beim Erwärmen eines Gemenges von Holzgeist, Caprylsäure und Schwefelsäure bildet sich das **caprylsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{16}H^{15}O^3$. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark aromatisch riechende Flüssigkeit.

18. Holzgeist und Margarinsäure:

Wenn man durch eine Auflösung von Margarinsäure in Holzgeist Chlorwasserstoffgas leitet, so entsteht eine krystallinische, ohne Zersetzung flüchtige, schon durch die Wärme der Hand schmelzende Verbindung, das sogenannte **margarinsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{34}H^{33}O^3$.

19. Holzgeist und Oleinsäure:

Löst man Oleinsäure in Holzgeist auf und leitet in die Lösung Chlorwasserstoffgas, so bildet sich **oleinsaures Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^{36}H^{33}O^3$, eine ölige auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

20. Holzgeist und Benzoësäure:

Destillirt man 1 Thl. wasserfreien Holzgeist mit 2 Thln. Benzoësäure und 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und versetzt das Destillat mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche das **benzoësaure Methyloxyd** = $C^2H^3O + C^{14}H^5O^3$ als farblose, ölige, angenehm balsamisch riechende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Holz-

geist leicht lösliche, bei 198,5° siedende Flüssigkeit aus. Dasselbe wird ebenfalls erhalten, wenn man hippursauren Kalk mit schwefelsaurem Methyloxyd destillirt.

Leitet man das benzoësaure Methyloxyd über glühenden Kalk, so wird es zersetzt, es entweichen brennbare Gase, es bilden sich Benzin und viele andere Producte. Leitet man Chlorgas zu benzoësaurem Methyloxyd, so bilden sich Chlorbenzoyl (s. S. 243), Chlorbenzoësäure (s. S. 235), Chlormethyl, Ameisensäure und Chlorwasserstoff.

21. Holzgeist und Spiroylsäure:

Destillirt man 2 Thle. Holzgeist, 1½ Thl. Spiroylsäure und 1 Thl. Schwefelsäure mit einander, so erhält man das **spiroylsaure Methyloxyd, Gaultheriasäure, Methylspiroylsäure** = $C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$. Diese Verbindung ist besonders deshalb von grossem Interesse, weil sie das einzige Methyloxydsalz ist, das man bis jetzt auch in der Natur fertig gebildet angetroffen hat. Sie bildet nämlich den Hauptbestandtheil des ätherischen **Gaultheriaöles** (s. S. 251). Dieses gewinnt man durch Destillation der Beeren der in Nordamerika wachsenden, der Familie der *Ericineen* angehörenden Wintergrünpflanze, *Gaultheria procumbens*, mit Wasser. Es ist gewöhnlich grünlich gefärbt, besitzt einen eigenthümlichen Wohlgeruch und ist daher ein geschätztes Parfüm. Wird es für sich destillirt, so geht zuerst ein reiner, dem Terpentinöl gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff über, das **Gaultherilen** = $C^{10}H^8$ (s. S. 484), eine farblose, leicht bewegliche, pfefferartig-angenehm riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit; der Siedepunkt steigt dann auf 224° und bei dieser Temperatur destillirt sodann das wirkliche spiroylsaure Methyloxyd, eine farblose, ölige, sehr angenehm aromatisch riechende und schmeckende, bei 211—224° siedende, in Wasser untersinkende, wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 1,173 spec. Gew. Das spiroylsaure Methyloxyd verhält sich gegenüber den Basen wie eine gepaarte Säure; es treibt selbst die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und bildet mit den Alkalien in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schön krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden meistens unlösliche pulverförmige Verbindungen, die methylspiroylsauren Salze.

Trägt man nach *Cahours* reines spiroylsaures Methyloxyd tropfenweise in ein Gemenge gleicher Theile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein, und verhindert man die Erwärmung durch Zusatz kleiner Mengen von kaltem Wasser, so entsteht eine durchsichtige tief orangegelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit dem 7—8fachen Volumen Wasser ein fester hellgelber Körper, die **Binitrogaultheriasäure** = $C^2H^3O, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ (also binitrospiroylsaures Methyloxyd) ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein, in schwach gelblich gefärbten, in Wasser untersinkenden, in Alkohol löslichen, bei 124—125° zu einer gelben, beim Erkalten faserig erstarrenden Flüssigkeit schmelzenden, in höherer Temperatur bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt in kleinen glänzenden Blättchen sublimirenden Schuppen erhalten wird. Die Binitrogaultheriasäure giebt mit wässerigen Alkalien krystallisirbare Salze. Wird sie aber einige Zeit mit verdünnter Kalilauge gekocht, so wird Holzgeist frei und man erhält ein in Wasser schwer lösliches, prachtvoll rothes, auf glühende Kohlen geworfen detonirendes Salz, das **basisch binitrospiroylsaure Kali** = $2KO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$. Wird dieses Salz mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so löst es sich auf und beim Erkalten krystallisirt das **neutrale binitrospiroylsaure Kali** = $KO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ in schön chromgelb gefärbten Krystallen. Werden diese beiden Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so wird die reine **Binitrospiroylsäure** = $HO, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ frei. Diese krystallisirt in seidenglänzenden, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslichen, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln oder kleinen harten Prismen. Sie treibt die Kohlensäure aus und bildet mit den verschiedenen Basen schöne krystallisirbare Salze. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine kirschrothe Färbung.

Neben der Binitrogaultheriasäure entstehen bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf das spiroylsaure Methyloxyd stets auch **Trinitrogaultheriasäure** $= C^2H^3O, C^{14}H^2(NO^4)^3O^5$ (trinitrospiroylsaures Methyloxyd), welche in durchsichtigen gelben Tafeln krystallisirt, und Pikrinsäure (s. Zersetzungen des Indigos).

Behandelt man das spiroylsaure Methyloxyd mit reiner rauchender Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine gelbe, in Nadeln krystallisirende, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche Substanz, in **nitrospiroylsaures Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^{14}H^4(NO^4)O^5$. Wird dieses mehrere Wochen mit wässerigem Ammoniak digerirt, so scheiden sich kleine, sehr lebhaft glänzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche Nadeln von **Nitrospiroylamidsäure, Amilamid** $= C^{14}H^6(NO^4)N, O^4$ aus.

Lässt man Chlor kurze Zeit auf das spiroylsaure Methyloxyd einwirken, so bildet sich erst **a) chlorspiroylsaures Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^{14}H^4ClO^5$ und bei längerer Einwirkung entsteht das **b) chlorspiroylsaure Methyloxyd**, welches in durchsichtigen, rhomboïdalen, gelblichen, bei 140° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ganz analog wirkt auch das Brom ein.

Digerirt man das spiroylsaure Methyloxyd einige Zeit mit Ammoniak, so bildet sich Spiroylamid (s. S. 254). Kocht man es mit wässerigen Alkalien, so wird es zu Holzgeist und spiroylsauren Alkalien zersetzt (s. S. 251). Bringt man es mit Kalium zusammen, so entwickelt sich unter heftiger Einwirkung viel Gas. Destillirt man es mit überschüssigem Baryt, so liefert es gleich der Anissäure (s. S. 258), mit welcher es metamer ist, das Anisol (s. S. 259).

22. Holzgeist und Anissäure:

Mengt man 2 Thle. reinen Holzgeist mit 1 Thl. krystallisirter Anissäure und 1 Thl. Schwefelsäure, so entsteht eine schön carminrothe Mischung, welche bei sorgfältiger Destillation erst Holzgeist, später **anissaures Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^{16}H^7O^5$ giebt. Dieses krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 46—47° schmelzenden, in höherer Temperatur flüchtigen, angenehm riechenden, brennend schmeckenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Schuppen. Es ist indifferent, wird aber durch Salpetersäure, Chlor und Brom in ähnliche Producte übergeführt wie das spiroylsaure Methyloxyd.

23. Holzgeist und Korksäure:

Kocht man in einer Retorte 4 Thle. Holzgeist mit 2 Thln. Korksäure und 1 Thl. Schwefelsäure, so bleibt das **korksaure Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^8H^6O^3$ zurück. Dasselbe wird durch Waschen mit Wasser und Kali gereinigt, durch Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende, erst bei 240° siedende, in Wasser unauflösliche Flüssigkeit von 1,014 spec. Gew. Mit Ammoniak behandelt geht es in eine feste, weisse, krystallinische Substanz über.

24. Holzgeist und Camphersäure:

Kocht man 4 Thle. reinen Holzgeist lange mit 2 Thln. Camphersäure und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat, so ist in dem Rückstande **Methyloxydcamphersäure** $= HO, (C^2H^3O, C^{10}H^7O^3) + C^{10}H^7O^3$ enthalten und kann durch Zusatz von Wasser daraus abgeschieden werden. Sie krystallisirt leicht in langen concentrisch gruppirten Nadeln oder in vier- bis sechsseitigen Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht auflöslich. Ihre Lösungen lenken das polarisirte Licht nach rechts ab. Sie schmilzt bei 68° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung

von wasserfreier Camphersäure. Bei der Destillation mit Kali zersetzt sie sich zu Holzgeist und camphersaurem Kali.

25. Holzgeist und Schleimsäure:

Vermischt man 1 Thl. Schleimsäure zuerst mit 4 Thln. Schwefelsäure, lässt das Gemenge 24 Stunden stehen und schüttelt es dann mit 4 Thln. Holzgeist, so bildet sich **schleimsaures Methyloxyd** $= C^2H^3O, C^6H^4O^7$, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Es krystallisirt in farblosen, flachen, sechsseitigen, in der Hitze sich rasch zersetzenden Prismen.

26. Holzgeist mit Kalium:

Bringt man reinen Holzgeist mit Kalium in Berührung, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine weisse krystallinische Verbindung von **Methyloxyd-Kali** mit Methyloxydhydrat $= KO, C^2H^3O + HO, C^2H^3O$. Ganz analog wirkt Natrium ein.

3. Methyl mit den Combustoren Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Cyan.

1. **Fluormethyl** $= C^2H^3, Fl$.

Das Fluormethyl entwickelt sich als farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, wenn man Fluorkalium und schwefelsaures Methyloxyd zusammen destillirt. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoffgas.

2. **Chlormethyl** $= C^2H^3, Cl$.

Das Chlormethyl entwickelt sich als farbloses, ätherisch riechendes, selbst bei $-18°$ nicht flüssig werdendes, neutrales Gas, wenn man 1 Thl. Holzgeist mit einem Gemenge von 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäurehydrat, oder wenn man schwefelsaures Methyloxyd mit getrocknetem Kochsalz destillirt. Von Wasser wird das Chlormethylgas nur in geringer Menge zu einer ätherischen, etwas süsslich schmeckenden Flüssigkeit absorbirt. Das spec. Gew. des Gases ist $= 1{,}731$.

Leitet man das Chlormethylgas durch eine glühende Röhre, so zersetzt es sich zu Chlorwasserstoff und zu einem mit gelber Flamme brennenden Gase, dem **Methylengas** $= C^2H^2$, welches sich gleich dem Elayl (s. S. 517) mit Chlorgas direct vereinigen lässt. Leitet man das Chlormethylgas über erhitztes Kalihydrat, so zersetzt es sich zu Chlorkalium und ameisensaurem oder kohlensaurem Kali und es entweicht Wasserstoffgas.

Lässt man auf Chlormethyl unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlorgas einwirken, so bilden sich verschiedene Substitutionsproducte: 1) das **Methylchlorchlorid** $= C^2H^2Cl + Cl$, eine stark durchdringend riechende, bei 35,5° siedende Verbindung; 2) das **Methylbichlorchlorid** $= C^2HCl + Cl$ ist entweder metamer oder identisch mit Chloroform (s. S. 157); 3) das **Methyltrichlorch orid** $= C^2Cl^3 + Cl$ ist identisch mit dem auf S. 159 beschriebenen zweifach Chlorkohlenstoff. Wird es zugleich mit Schwefelwasserstoffgas durch eine mässig erhitzte Röhre geleitet, so entsteht das **Methylbisulfochlorchlorid** $= C^2ClS^2 + Cl$, eine gelbe, die Augen zu Thränen reizende, bei 70° siedende Verbindung von 1,46 spec. Gew. Dieselbe bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure zusammen destillirt. Erwärmt man Chlormethyl mit Phosphorcalcium, so bilden sich eigenthümliche Verbindungen von Phosphor mit Methyl (s. unten).

3. **Brommethyl** $= C^2H^3, Br$.

Um das Brommethyl darzustellen, löst man 7 Thle. Brom vor-

sichtig in 29—30 Thln. reinem Holzgeist unter Abhaltung des Sonnenlichtes auf, kühlt die Lösung auf +5° ab, bringt sie in einen Destillationsapparat, setzt 1 Thl. Phosphor hinzu und erwärmt langsam in einem Wasserbade. Schon bei 7—8° beginnt die Einwirkung; der Phosphor fängt an zu schmelzen und es scheidet sich eine strohgelbe Schichte aus, welche man abnimmt und sorgfältig destillirt. Das Destillat wird zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und dann nochmals destillirt. Das Brommethyl ist eine farblose, neutrale, stark riechende, schon bei ungefähr 13° siedende, bei —35° noch flüssig bleibende Flüssigkeit. Es erleidet ähnliche Zersetzungen wie das Chlormethyl.

4. **Jodmethyl** = C^2H^3,J.

Das Jodmethyl wird wie das Brommethyl sehr leicht erhalten, wenn man in einem langhalsigen Kolben Jod und Phosphor auf Holzgeist, der nach *Landolt* etwas wasserhaltig sein muss, einwirken lässt. Man lässt den Kolben dann stehen, wobei sich das Jodmethyl als schwere Flüssigkeit ausscheidet, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Wasser destillirt wird. Das Destillat versetzt man so lange mit Jod, als sich solches noch farblos auflöst, wäscht es mehrmals mit Wasser und erhält durch Destillation über Chlorcalcium das reine Jodmethyl als farblose, an Glasflächen nicht adhärirende, dünnflüssige, unangenehm riechende, schwer entzündliche und unter Ausstossung violetter Joddämpfe brennende, bei 43,8° siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gew.

Durch Einleiten von Chlorgas in Jodmethyl wird Jod abgeschieden und Chlormethyl gebildet. Lässt man verschiedene Metalle, besonders Zink, auf das Jodmethyl einwirken, so entwickelt sich Methylgas (s. S. 550) und es bildet sich zugleich Zinkmethyl (s. unten). Besonders lebhaft wirken Legirungen von Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn u. s. w. mit Kalium auf das Jodmethyl ein und es entstehen Radicale, welche aus Verbindungen von Methyl mit diesen Elementen (s. unten) bestehen. Durch Phosphor wird das Jodmethyl gleich dem Chlormethyl leicht zersetzt und es entstehen phosphorhaltige Producte (s. unten). Durch Ammoniak wird es in neue eigenthümliche Basen übergeführt (s. Methylamin).

5. **Einfach Schwefelmethyl** = C^2H^3,S.

Das einfach Schwefelmethyl entsteht, wenn man ein Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurem Methyloxyd der Destillation unterwirft. Es ist eine unangenehm nach Knoblauch riechende, in Wasser untersinkende, ölige Flüssigkeit.

Leitet man zu einfach Schwefelmethyl Chlorgas, so erhält man unter Mitwirkung des Sonnenlichtes zuerst eine gelbe, ölige, äusserst übelriechende, flüchtige Verbindung, das **Methylbichlorsulfid** = $C\,HCl^2 + S$ und dieses geht bei längerer Einwirkung von Chlorgas in das **Methyltrichlorsulfid** = $C^2Cl^3 + S$ über.

6. **Zweifach Schwefelmethyl** = C^2H^3,S^2.

Wird durch Destillation von zweifach Schwefelkalium mit methyloxydschwefelsaurer Kalkerde ($CaO.C^2H^3,2SO^3$) gewonnen, ist eine ölige, unerträglich riechende, bei 116° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, farblose Flüssigkeit von 1,046 spec. Gew.

Wird das zweifach Schwefelmethyl mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in die **Methylunterschwefelsäure** = HO,C^2H^3,S^2O^5, eine dickliche, stark sauer schmeckende und reagirende, geruchlose, nicht flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit den Metalloxyden leicht zu schön krystallisirenden, in Wasser

löslichen Salzen vereinigt. Die Methylunterschwefelsäure entsteht auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanmethyl (s. unten) und auf Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl (s. unten). Ausserdem bildet sie sich auch künstlich bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff, Behandeln des entstehenden Productes ($C^2Cl^4O^2S^4$) mit Kali, wodurch Methyltrichlorunterschwefelsäure = $C^2Cl^3 + S^2O^5$ entsteht, Behandeln dieser mit metallischem Zink, wobei sich Methylbichlorunterschwefelsäure = $C^2HCl^2 + S^2O^5$ bildet und Zersetzen dieser durch Zink und Elektricität, wodurch endlich die Methylunterschwefelsäure abgeschieden wird.

7. **Dreifach Schwefelmethyl** = C^2H^3, S^3.

Wird durch Destillation von fünffach Schwefelkalium mit methyloxydschwefelsaurem Kalk gewonnen und soll dem zweifach Schwefelmethyl gleichen.

8. **Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylmercaptan** = $C^2H^3S + HS$.

Wird durch Destillation gleicher Theile von methyloxydschwefelsaurem Kali ($KO, C^2H^3O, 2SO^3$) und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ($KS + HS$) gewonnen; ist eine farblose, leicht bewegliche, höchst unangenehm riechende, schon bei 21° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Quecksilberoxyd unter starker Erhitzung zu Wasser und Schwefelquecksilber-Schwefelmethyl = $C^2H^3S + HgS$ vereinigt. Durch Salpetersäure wird sie in Methylunterschwefelsäure (s. oben) verwandelt.

9. **Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl** = $C^2H^3S + CS^2$.

Entsteht bei der Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium ($KS + CS^2$); ist eine farblose, sehr unangenehm riechende, bei 204° siedende Flüssigkeit von 1,159 spec. Gew. Sie wird durch Chlor und Brom in eigenthümliche Substitutionsproducte übergeführt.

10. **Cyanmethyl** = C^2H^3, C^2N.

Das Cyanmethyl, auch Stickstoffacetyl genannt, ist schon S. 170 beschrieben und bildet sich bei der Destillation von zweifach essigsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure.

11. **Schwefelcyanmethyl, Methylsulfocyan, Rhodanmethyl** = $C^2H^3S + C^2NS$.

Das Schwefelcyanmethyl entsteht durch Destillation der concentrirten Lösungen gleicher Theile methyloxydschwefelsaurer Kalkerde und Schwefelcyankalium. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, aromatisch knoblauchartig durchdringend riechende, bei 132—133° siedende Flüssigkeit von 1,115 spec. Gew.

Durch Salpetersäure wird es in die Methylunterschwefelsäure (s. oben) verwandelt. Chlor bildet daraus das Metachlorcyan (s. S. 64) und eine ölige mit Ammoniak erstarrende Flüssigkeit. Ammoniak zersetzt es in verschiedene Producte. Wird das Schwefelcyanmethyl mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, so bilden sich Ammoniak, Cyankalium, kohlensaures Kali und zweifach Schwefelmethyl.

4. Methyl mit verbrennlichen Elementen; Methylradicale.

Das Radical Methyl spielt ganz die Rolle eines verbrennlichen Elementes und zeigt in dieser Beziehung die grösste Analogie zu dem Wasserstoffe. Es lässt sich jedoch nicht nur mit den Combustoren vereinigen, sondern kann auf indirectem Wege auch an

verbrennliche Elemente, an Wasserstoff, Phosphor, Arsen, Antimon u. s. w. gebunden werden; oder es tritt als Substitut für den Wasserstoff in verschiedene Verbindungen ein und vertritt somit die Stelle des letzteren. Die Verbindungen, welche das Methyl mit anderen verbrennlichen Elementen bildet, zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie selbst wieder die Rolle von Radicalen spielen und sich ausserordentlich leicht, gewöhnlich direct mit den Combustoren vereinigen lassen zu Verbrennungsproducten, welche theils Säuren, theils Basen sind und als solche, je nach ihren Eigenschaften, sich mit Basen oder Säuren zu Salzen verbinden können, sich überhaupt wie die Verbrennungsproducte der unorganischen Chemie verhalten.

1. Methyl mit Wasserstoff:

Als eine Verbindung von Methyl mit Wasserstoff betrachtet man das Grubengas (s. S. 516), welches sich hauptsächlich deshalb als eine Methylverbindung betrachten lässt, weil es durch die Einwirkung von Chlorgas zunächst in Chlormethyl übergeführt wird.

2. Methyl als Substitut für Wasserstoff im Ammoniak:

Je nachdem das Methyl im Ammoniak (H^3N) ein, zwei oder alle drei Aequivalente Wasserstoff substituirt, erhält man das

Methylamin . . . $= H^2(C^2H^3)\,N = C^2H^5N$
Dimethylamin . . $= H\,(C^2H^3)^2\,N = C^4H^7N$
Trimethylamin . $= (C^2H^3)^3N = C^6H^9N$.

Das **Methylamin** $= H^2(C^2H^3)N = C^2H^5N$ ist also gleich Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Methyl. Es entsteht beim Kochen von cyansaurem Methyloxyd (s. S. 554) mit Kalilösung unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Kali: C^2H^3O, C^2NO mit $2(KO, HO) = C^2H^5N$ und $2(KO, CO^2)$. In Verbindung mit Bromwasserstoff bildet es sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Brommethyl. Ausserdem kann es gebildet werden, wenn man wasserfreien Holzgeist in verschlossenen Glasröhren mit Salmiak oder Jodwasserstoff-Ammoniak auf ungefähr 300° erhitzt, wenn man Morphin mit überschüssigem Kalihydrat auf 200° oder Codeïn mit der 4—5fachen Menge Natron-Kalk auf 170° erhitzt, wenn man Caffein oder Theobromin mit Chlorgas behandelt und wahrscheinlich bei vielen anderen Zersetzungen. Endlich ist es von *Anderson* auch in dem flüchtigen Theile des Thieröles (s. dieses) aufgefunden worden.

Chemisch rein erhält man das Methylamin, wenn man das reine getrocknete Chlorwasserstoff-Methylamin mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk vermischt, das Gas zum Trocknen über Aetzkali leitet und über Quecksilber auffängt.

Das Methylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, durchdringend ammoniakähnlich riechendes Gas, welches sich vom Ammoniakgas, mit welchem es sehr viel Aehnlichkeit hat, sogleich dadurch unterscheidet, dass es sich durch einen brennenden Körper leicht entzünden lässt und mit gelblicher Flamme zu Wasser, Kohlensäure und Stickstoffgas verbrennt. Sein spec. Gew. ist bei 47° = 1,08. Von allen bis jetzt bekannten Gasen ist es in Wasser am leichtesten löslich; denn 1 Vol. Wasser nimmt bei 12° 1150 Volumen

desselben auf und bildet eine wie das Gas riechende, ätzend und brennend schmeckende, rothes Lackmuspapier bläuende Lösung. Wird das Gas mit Chlorwasserstoffdämpfen in Berührung gebracht, so bilden sich weisse Nebel. Beim Abkühlen auf 0° kann es zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden, welche aber selbst durch ein Gemenge von Aether und fester Kohlensäure nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Erhitzt man das Methylamin mit Kalium, so zerfällt es zu Wasserstoffgas und Cyankalium. Bringt man die wässerige Lösung des Methylamins mit Kupferoxydsalzen in Berührung, so entstehen bläulichweisse Niederschläge, welche in überschüssigem Methylamin mit tiefblauer Farbe löslich sind. Mit Cadmiumoxyd, Cobaltoxydul und Nickeloxydulsalzen giebt die Methylaminlösung weisse im Uebermaasse unlösliche Niederschläge; mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen leicht im Uebermaasse löslichen Niederschlag und beim Verdampfen der Lösung scheidet sich kein explodirender Körper ab.

Das Methylamin vereinigt sich mit den Säuren unter denselben Verhältnissen wie das Ammoniak (s. Führer in die unorg. Chem., S. 222). Erhitzt man cyanursaures Methyloxyd mit Kali und leitet das sich entwickelnde Methylamingas in Salzsäure, so erhält man das dem Salmiak entsprechende **Chlorwasserstoff-Methylamin** $= C^2H^5N + HCl$, eine in grossen irisirenden Blättern krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft zerfliessende, erst bei 100° schmelzende und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in weissen Dämpfen verfliegende Verbindung. Diese bildet gleich dem Salmiak mit Chlorplatin ein in goldgelben, in Alkohol nicht, in Wasser schwer löslichen Blättern krystallisirendes Salz $= C^2H^5N, HCl + PtCl^2$. Ebenso vereinigt es sich mit Chlorgold, Chlorquecksilber u. s. w. Lässt man Jod auf Methylamin einwirken, so erhält man **Jodwasserstoff-Methylamin** $= C^2H^5N + HJ$ in weissen, an der Luft braun werdenden Krystallen und zugleich scheidet sich ein granatrothes, in Wasser unlösliches, nicht explodirendes Pulver aus, das **Dijodmethylamin** $= C^2H^3, J^2, N$. Bei der Einwirkung von Brom auf Methylamin erhält man **Bromwasserstoff-Methylamin** $= C^2H^5N + HBr$ in weissen, grossen, fettglänzenden, leicht zerfliesslichen Krystallblättern. Das **schwefelsaure Methylamin** $= C^2H^5N, \widehat{HO}, SO^3$ ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt beim Verdampfen mit einer Lösung von cyansaurem Kali den Methylharnstoff (s. S. 553). Das **salpetersaure Methylamin** $= C^2H^5N, \widehat{HO}, NO^5$ bildet durchsichtige in Alkohol lösliche Prismen. Das **kohlensaure Methylamin** $= C^2H^5N, \widehat{HO}, CO^2$ ist eine feste, leicht flüchtige Masse. Das **oxalsaure Methylamin** $= C^2H^5N, \widehat{HO}, C^2O^3$ krystallisirt schwer und giebt bei der trockenen Destillation **Methyloxamid** $= C^4H^4NO^2$, welches aus Wasser in langen in einander verwebten Nadeln krystallisirt. Das saure oxalsaure Methylamin giebt beim Erhitzen auf 160° die Methyloxaminsäure.

Das **Dimethylamin** $= H(C^2H^3)^2N = C^4H^7N$ ist gleich Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Methyl vertreten sind. Es entsteht in Verbindung mit Bromwasserstoff, wenn man Brommethyl auf reines Methylamin einwirken lässt. Es ist nicht näher beschrieben.

Das **Trimethylamin** $= (C^2H^3)^3N = C^6H^9N$ ist gleich Ammoniak, in welchem alle 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Methyl vertreten sind. Es entsteht in Verbindung mit Bromwasserstoff, wenn man Brommethyl auf reines Dimethylamin einwirken lässt. Nach *Hofmann* ist es auch in der Häringslake (Salzlake von Häringen) enthalten und wird daraus nach *Werthheim* durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine eigenthümlich fischähnlich riechende flüchtige Flüssigkeit. Mit Schwefelsäure bildet es ein Salz, welches sich mit schwefelsaurer Alaunerde zu **Trimethyl-Alaun** $= C^6H^9N, \widehat{HO}, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,aq.$ vereinigt. Dieser krystallisirt in grossen, penetrant nach Häringen riechenden, süsslich zusammenziehend schmeckenden Krystallen.

3. **Tetramethylammonium** = $(C^2H^3)^4N = C^8H^{12}N$:

Erhitzt man Jodmethyl in einer verschlossenen Glasröhre mit concentrirtem wässerigem Ammoniak, so erhält man neben anderen Producten nach *Hofmann* das Tetramethylammonium, verbunden mit Jod. Dieses **Tetramethylammoniumjodid** kann als eine Verbindung betrachtet werden von Trimethylamin mit Jodwasserstoff, in welchem der Wasserstoff ebenfalls durch Methyl vertreten ist und seine Formel ist dann = $C^6H^9N + C^2H^3J$. Es krystallisirt in blendend weissen, flachen, in Wasser wenig, in Alkohol kaum, in Aether nicht löslichen Nadeln. Wird es mit Silberoxyd behandelt, so zerfällt es zu Jodsilber und **Tetramethylammoniumoxyd, Trimethylamin-Methyloxyd** = $C^8H^{12}NO = C^6H^9N + C^2H^3O$, eine weisse nicht ohne Zersetzung flüchtige Substanz. Das reine Tetramethylammonium ist nicht bekannt.

4. **Methyl mit Phosphor:**

Leitet man nach *Thenard* das Chlormethylgas über erhitztes Phosphorcalcium, so bilden sich fünf neue phosphorhaltige Körper, von welchen bis jetzt hauptsächlich nur zwei etwas näher beschrieben worden sind: **Phosbimethyl** = $(C^2H^3)^2P = C^4H^6P$ ist eine farblose, dickliche, durchsichtige, in Wasser untersinkende, bei 250° siedende, an der Luft sich sogleich von selbst entzündende, stinkende Flüssigkeit.

Bringt man das Phosbimethyl langsam mit Sauerstoff in Berührung, so verwandelt es sich in eine krystallisirbare Säure. Mit Chlorwasserstoffgas verwandelt sich das Phosbimethyl zuerst in eine feste krystallisirbare Verbindung, bei längerer Einwirkung wird aber **Biphosmethyl** = $C^2H^3P^2$, ein gelber, geruch- und geschmackloser Körper gebildet. Erwärmt man die Chlorwasserstoffverbindung des Phosbimethyls mit Wasser, so zerfällt sie zu Phostrimethyl und zu **Methylphosphamin** = $H^2(C^2H^3)P = C^2H^5P$ (Phosphorwasserstoffgas, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl ersetzt ist), einem farblosen selbstentzündlichen Gas, welches sich mit Sauerstoff zu einer sauren Flüssigkeit, mit Chlorwasserstoff zu einer krystallisirbaren Substanz vereinigt.

Phostrimethyl = $(C^2H^3)^3P = C^6H^9P$ ist eine farblose, bei 40° siedende, sehr stark basisch reagirende, mit Sauerstoff verbindbare Flüssigkeit.

5. **Methyl und Arsen:**

Verbindungen des Methyls mit Arsen sind bis jetzt noch nicht unmittelbar aus methylhaltigen Verbindungen selbst dargestellt worden, obschon kein Zweifel vorliegt, dass dieses möglich ist. Dagegen hat *Bunsen* durch Destillation eines innigen Gemenges von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine Substanz erhalten, in welcher Methyl und Arsen zugleich vorkommen. Das Radical dieser Substanz ist das

Kakodyl, Arsenbimethyl = $(C^2H^3)^2As = C^4H^6As$. Dieses erhält man rein, wenn man reines Chlorkakodyl mit reinem metallischen Zink in einem vollkommen luftleeren Apparate einige Stunden lang auf 100° erhitzt, die sich hierbei bildende weisse krystallinische Masse mit luftfreiem Wasser digerirt, das als schwere ölige Flüssigkeit niederfallende Kakodyl entwässert und zuletzt über reinem Zink abdestillirt.

Das Kakodyl ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende, leicht bewegliche, bei —6° zu grossen quadratischen Prismen er-

starrende, bei 170° siedende, farblose Flüssigkeit von 1,48 (?) spec. Gew. Es ist vor allen anderen Körpern durch seine ausserordentliche Selbstentzündlichkeit ausgezeichnet. Sobald es mit der Luft in Berührung kommt, so entzündet es sich und verbrennt mit blassblauer Flamme unter Bildung eines weissen Rauches von arseniger Säure.

Beim Erhitzen auf 400—500° zerfällt es in Arsen, Grubengas und Elaylgas. Das Kakodyl verhält sich ganz wie ein verbrennliches Element und lässt sich leicht mit allen Combustoren vereinigen.

Das **Kakodyloxyd, Alkarsin,** *Cadet's* **rauchende Flüssigkeit** $= C^4H^6As + O$, erhält man am besten, wenn man gleiche Theile arsenige Säure und trockenes essigsaures Kali innig mengt und das Gemenge in einem Destillationsapparate, der mit Kohlensäuregas gefüllt ist, sehr langsam bis zur Rothglühhitze erhitzt. Es entwickeln sich viele giftige Gase und in die mit Eis umgebene Vorlage gehen reines Arsenik, Kakodyloxyd, Wasser, Aceton und Essigsäure über. Das Kakodyloxyd bildet den schweren öligen Theil des Destillates, es wird von dem wässerigen Theile getrennt, mehrmals mit Wasser geschüttelt und endlich über Kalk destillirt. Alle diese Operationen müssen bei vollständig abgehaltener Luft vorgenommen werden. Das reine Kakodyloxyd ist eine leicht bewegliche, farblose, wasserhelle, bei 150° siedende, etwas unter —23° krystallinisch erstarrende, unerträglich riechende und schmeckende, in Wasser, ohne sich aufzulösen, untersinkende Flüssigkeit von 1,642 spec. Gew. Bringt man es mit der Luft in Berührung, so entzündet es sich sehr leicht von selbst und verbrennt mit blasser Flamme zu Wasser, Kohlensäure und arseniger Säure. Werden die Dämpfe des Kakodyloxydes eingeathmet, so bewirken sie Uebelkeit und Brustbeklemmung, welche Symptome jedoch schnell wieder vergehen. Innerlich genossen wirkt das Kakodyloxyd giftig. Das Kakodyloxyd ist eine sehr starke Basis und lässt sich als solche zu krystallisirbaren Salzen vereinigen. Werden seine Dämpfe gemeinschaftlich mit Kakodyldämpfen durch eine schwach erhitzte Röhre geleitet, so wird eine amorphe, dunkelrothe, ins Stahlblaue spielende Verbindung, das **Erytrarsin** $= C^4H^6As^3O^3$ ausgeschieden. Versetzt man eine weingeistige Auflösung von Kakodyloxyd mit einer verdünnten Sublimatlösung, so dass letztere nicht im Ueberschusse angewandt wird, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag von **Kakodyloxyd-Chlorquecksilber** $= C^4H^6As, O + 2(HgCl)$. Diese Verbindung wirkt innerlich genossen giftig, schmeckt ekelhaft metallisch, ist in Wasser und Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in grossen, zarten, atlasglänzenden Schuppen. Beim Erhitzen oder beim anhaltenden Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sie sich unter Bildung verschiedener Producte. Wird sie mit höchst concentrirter Salzsäure destillirt, so erhält man als Destillat das **Kakodylmonochlorid** $= C^4H^6As, Cl$, eine farblose, wasserhelle, bei —45° noch nicht erstarrende, sehr stark und betäubend riechende, in Wasser und Aether nicht, in Alkohol in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit, welche bei 100° siedet und sich dann in Dampf verwandelt, der sich bei Berührung mit der Luft von selbst entzündet und mit fahler Flamme verbrennt. Das Kakodylmonochlorid spielt die Rolle einer starken Chlorobasis und kann sich mit vielen anderen, besonders sauren Chloriden zu bestimmten krystallisirbaren Salzen vereinigen. Durch concentrirte Salpetersäure wird es unter Entzündung und Explosion zersetzt. Wird es in einem mit reinem Sauerstoffgase gefüllten Raume erhitzt, so explodirt es ausserordentlich heftig. Bringt man es mit Wasser in Berührung oder destillirt man reines Kakodyloxyd mit wässeriger Salzsäure, so bildet sich das **Oxychlorkakodyl** $= C^4H^6As, O + 3(C^4H^6As, Cl)$ als farblose an der Luft weisse Dämpfe ausstossende Verbindung. Leitet man vollkommen getrocknetes Chlorwasserstoffgas in der Kälte so lange zu reinem Kakodyloxyd, als noch eine Absorption beobachtet wird, so bildet sich neben Kakodylmonochlorid zugleich **Kakodylmonochloridhydrat** $= C^4H^6As, Cl + HO$ als zähe, dickflüssige Masse, welcher durch Chlorcalcium das Wasser entzogen werden kann.

Auf ganz analoge Weise, wie sich das einfach Chlorkakodyl bildet, kann man auch die entsprechenden Verbindungen mit Fluor, Brom und Jod darstellen. Das **Fluorkakodyl** $= C^4H^6As, Fl$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche, unerträglich riechende Flüssigkeit. Das **Bromkakodyl** $= C^4H^6As, Br$ ist eine gelblich gefärbte übelriechende Flüssigkeit, welche mit Wasser zu Bromwasserstoff und **Oxybromkakodyl** $= C^4H^6As, O + 3(C^4H^6As, Br)$ zerfällt. Das **Jodkakodyl** $= C^4H^6As, J$ bildet sich bei der Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirtem wässerigem Jodwasserstoff als gelbliche, leicht bewegliche, ekelhaft riechende, etwas über 100° siedende, in Alkohol und Aether lösliche, an der Luft entzündet mit hellleuchtender russender Flamme verbrennende Verbindung.

Destillirt man eine Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum mit Chlorkakodyl, so erhält man unter Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung das **Schwefelkakodyl** = $C^4 H^6 As, S$ als wasserhelle, sehr stark durchdringend und widerwärtig riechende, bei 100° siedende, entzündbare, mit blasser Flamme brennende, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit, welche auch entsteht, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch Kakodylsäure leitet. Wird das Schwefelkakodyl mit Schwefel erwärmt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer aus krystallinischen Schüppchen bestehenden Masse, zu **Kakodyltrisulfid** = $C^4 H^6 As, S^3$. Dieses ist eine starke Sulfosäure und kann als solche mit vielen anderen Sulfiden bestimmte, zum Theil krystallisirbare Verbindungen bilden. Wird es in absolutem Alkohol gelöst, so scheidet sich Schwefel ab und es krystallisirt das sogenannte **sulfokakodylsaure Schwefelkakodyl** = $C^4 H^6 As, S + C^4 H^6 As, S^3$ in schönen, farblosen, luftbeständigen, bei 50° schmelzenden, penetrant nach *Asa foetida* riechenden, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol sehr leicht löslichen, rhombischen Tafeln heraus. In höherer Temperatur wird diese Verbindung zersetzt unter Bildung vieler übelriechender Producte.

Destillirt man Chlorkakodyl mehrmals mit einer wässerigen Auflösung von Selenkalium, so bildet sich das **Selenkakodyl** = $C^4 H^6 As, Se$ als eine mit dem Schwefelkakodyl übereinstimmende Flüssigkeit.

Destillirt man Kakodyloxyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Cyanquecksilber oder mit concentrirter Blausäure, so bildet sich das **Cyankakodyl** = $C^4 H^6 As, C N$, ein in ausgezeichnet schönen, diamantglänzenden, bei 33° zu einer farblosen das Licht stark brechenden Flüssigkeit schmelzenden, bei 140° sublimirenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, entzündbaren, sehr giftig wirkenden Nadeln krystallisirender Körper.

Bringt man das Kakodyloxyd unter Wasser mit Quecksilberoxyd in Berührung, so wird das letztere unter heftiger Einwirkung reducirt, und indem das Kakodyloxyd verschwindet, bildet sich eine Auflösung von kakodylsaurem Quecksilberoxyd. Diese wird erwärmt, so lange mit Kakodyloxyd versetzt, als noch metallisches Quecksilber niederfällt und dann eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten des Auszuges das **Kakodyltrioxyd, Kakodylsäurehydrat, Alkargen** = $HO, C^4 H^6 As, O^3$ in grossen, farblosen, wasserhellen, zerfliesslichen, glasglänzenden, spröden, geruchlosen, nur schwach säuerlich schmeckenden und innerlich genossen nicht sehr giftig wirkenden, in Wasser und wässerigem Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslichen, sehr beständigen, bei 200° schmelzenden, bei 230° sich zersetzenden Krystallen erhalten. Die Kakodylsäure verändert sich in trockener Luft nicht. Auch rauchende Salpetersäure und Königswasser wirken nicht zersetzend auf dieselbe ein. Durch phosphorige Säure wird sie wieder zu Kakodyloxyd reducirt. Leitet man über die Krystalle des Kakodylsäurehydrates gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas, so bildet sich unter starker Erhitzung Wasser und eine syrupdicke, an der Luft rauchende und Feuchtigkeit anziehende, wasserhelle, farblose, beim Erhitzen in verschiedene Producte zerfallende, schwer entzündbare, geruchlose Flüssigkeit, das **Kakodyltrichlorid** = $C^4 H^6 As, Cl^3$. Löst man die Kakodylsäure in sehr concentrirter Salzsäure und verdampft die Lösung unter der Luftpumpe über Kalk und Schwefelsäure, so erhält man grosse, weisse, geruchlose, stark sauer schmeckende, bei 100° schmelzende, bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidende, zerfliessliche Krystallblätter von **Oxychlorkakodylsäure** = $C^4 H^6 As, O^2 Cl + 2 HO$. Diese zerfällt mit Wasser übergossen sogleich wieder zu Kakodylsäure und Chlorwasserstoff. Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung von Kakodylsäure eine weingeistige Sublimatlösung, so scheiden sich weisse, perlmutterglänzende, geruchlose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Schuppen von **oxychlorkakodylsaurem Chlorquecksilber** = $2 HgCl + C^4 H^6 As, O^2 Cl + aq.$ aus. Der Oxychlorkakodylsäure analoge Producte erhält man beim Behandeln der Kakodylsäure mit concentrirten wässerigen Lösungen von Fluorwasserstoff und Bromwasserstoff. Wird das Kakodyltrichlorid bei mässiger Wärme so lange destillirt, bis die rückständige Masse anfängt sich zu schwärzen, so erhält man ein öliges Destillat, das **kakodylsaure Kakodylbichlorid** = $2 (C^4 H^6 As, O^3) + 3 (C^4 H^6 As, Cl^2)$, welches dadurch ausgezeichnet ist, dass sein Geruch anfangs nur schwach ist, später aber unerträglich wird und heftige Schmerzen im kleinen Gehirne verursacht. — Die reine Kakodylsäure lässt sich mit den Basen zu meistens zerfliesslichen, in Wasser löslichen, schwer krystallisirenden Verbindungen vereinigen.

Parakakodyloxyd = $C^4 H^6 AsO$ soll sich neben der Kakodylsäure bilden, wenn man gewöhnliches Kakodyloxyd mit der Luft in Berührung bringt unter Umständen, wodurch eine Entzündung verhindert wird. Das Parakakodyloxyd raucht nicht an der Luft, sein Dampf mit atmosphärischer Luft gemengt explodirt bei 50—70° sehr heftig.

Bei der Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf Chlorkakodyl soll sich Arsenäthyl = C^4H^5As bilden (s. dieses).

6. Methyl und Antimon:

Wenn man nach *Landolt* reines wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand in einem kleinen Kolben destillirt, so tritt in der Regel sogleich eine heftige Reaction ein, bei welcher sich das überschüssige Jodmethyl verflüchtigt. Erhitzt man dann den Rückstand allmälig stärker, so geht in eine frische Vorlage das

Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb = C^6H^9Sb$ über. Dieses ist eine farblose, schwere, eigenthümlich riechende, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossende, sich freiwillig entzündende und dann mit weisser Flamme unter Abscheidung von metallischem Antimon verbrennende, in Wasser nicht, in Weingeist schwer, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Es lässt sich betrachten als Antimonwasserstoff = H^3Sb, in welchem die 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Methyl vertreten sind. Das Stibmethyl lässt sich mit den verschiedenen Combustoren, mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. vereinigen und nimmt von diesen stets 2 Aequivalente auf.

Sammelt man bei der Darstellung des Stibmethyls das Jodmethyl, welches zuerst übergeht, und das Stibmethyl, welches bei höherer Temperatur entweicht, gemeinschaftlich in einem Gefässe, so bemerkt man ein schwaches Aufkochen und nach kurzer Zeit ist das flüssige Gemenge in eine vollkommen weisse krystallinische Masse umgewandelt, in eine Verbindung eines eigenthümlichen dem hypothetischen Ammonium = H^4N. (s. Führer in die unorg. Chem., S. 223) entsprechenden Radicales mit Jod, in das

Jod-Stibmethylium = $(C^2H^3)^4Sb + J = C^8H^{12}Sb + J$, welches auch als eine Verbindung von Stibmethyl mit Jodmethyl $(C^2H^3)^3Sb + (C^2H^3), J$ betrachtet werden kann. Dasselbe krystallisirt im hexagonalen Systeme in ausgezeichnet schönen sechsseitigen Tafeln, deren Säulenflächen sich alle unter 120° schneiden. Gewöhnlich sind die Krystalle treppenartig auf einander gelagert, enthalten Wassertheilchen mechanisch eingeschlossen und decrepitiren beim Erhitzen. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei der Einwirkung des Lichtes, sowie bei wiederholtem Eindampfen allmälig unter Entwicklung des Geruches nach Stibmethyl und Absonderung einer kleinen Menge eines gelblichen Körpers. Das Jod-Stibmethylium schmeckt salzig, hinterher bitter, zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung weisser Dämpfe von Stibmethyl und verhält sich gegen die Reagentien wie Jodwasserstoff-Ammoniak. Lässt man durch seine wässerige Lösung einen elektrischen Strom gehen, so scheidet sich an dem negativen Pole Jod und etwas Sauerstoffgas ab, an dem positiven Pole wird die Flüssigkeit milchig, riecht nach Stibmethyl und es entwickelt sich eine grosse Menge eines sehr stark nach Stibmethyl riechenden jodhaltigen Gases. — Die Versuche, das Stibmethylium = $(C^2H^3)^4Sb$ rein abzuscheiden, gaben kein entscheidendes Resultat.

Digerirt man das Jod-Stibmethylium mit einer heissen Lösung von Bromquecksilber (HgBr), so scheidet sich Jodquecksilber aus und beim Verdampfen der Lösung erhält man das **Bromstibmethylium** = $(C^2H^3)^4Sb + Br$ (oder Brom-Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3, Br$) in schönen, farblosen, salzig bitter schmeckenden, beim Erhitzen sich zersetzenden Krystallen. Setzt man zu einer heissen wässerigen Auflösung von Jodstibmethylium genau so lange eine heisse Sublimatlösung, als noch ein Niederschlag von Jodquecksilber erfolgt, so erhält man beim Verdampfen der filtrirten Lösung das **Chlorstibmethylium** = $(C^2H^3)^4Sb + Cl$ (oder Chlor-Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3, Cl$) in farblosen, sechsseitigen, beim Erhitzen sich zersetzenden, bitter und salzig schmeckenden, dem Salmiak sich ähnlich verhaltenden Krystalltafeln. Die Lösung des Chlorstibmethyliums giebt mit einer Platinchloridlösung einen gelben, krystallinischen, dem Platinsalmiak entsprechenden Niederschlag. Setzt man zu einer wässerigen Auflösung von Jodstibmethylium frisch gefälltes gut ausgewaschenes Silberoxyd, so bildet sich augenblicklich Jodsilber und in der Lösung befindet sich **Stibmethyliumoxyd** = $(C^2H^3)^4Sb + O$ (oder Stibmethyläther = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3O$), welches verbunden mit 1 Aeq. Wasser (?) als Stibmethyliumoxydhydrat, beim Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe als weisse, krystallinische, ungemein ätzende, die Finger wie Kalihydrat schlüpfrig

Destillirt man eine Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum mit Chlorkakodyl, so erhält man unter Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung das **Schwefelkakodyl** = C^4H^6As, S als wasserhelle, sehr stark durchdringend und widerwärtig riechende, bei 100° siedende, entzündbare, mit blasser Flamme brennende, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit, welche auch entsteht, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch Kakodylsäure leitet. Wird das Schwefelkakodyl mit Schwefel erwärmt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer aus krystallinischen Schüppchen bestehenden Masse, zu **Kakodyltrisulfid** = C^4H^6As, S^3. Dieses ist eine starke Sulfosäure und kann als solche mit vielen anderen Sulfiden bestimmte, zum Theil krystallisirbare Verbindungen bilden. Wird es in absolutem Alkohol gelöst, so scheidet sich Schwefel ab und es krystallisirt das sogenannte **sulfokakodylsaure Schwefelkakodyl** = $C^4H^6As, S + C^4H^6As, S^3$ in schönen, farblosen, luftbeständigen, bei 50° schmelzenden, penetrant nach *Asa foetida* riechenden, in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol sehr leicht löslichen, rhombischen Tafeln heraus. In höherer Temperatur wird diese Verbindung zersetzt unter Bildung vieler übelriechender Producte.

Destillirt man Chlorkakodyl mehrmals mit einer wässerigen Auflösung von Selenkalium, so bildet sich das **Selenkakodyl** = C^4H^6As, Se als eine mit dem Schwefelkakodyl übereinstimmende Flüssigkeit.

Destillirt man Kakodyloxyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Cyanquecksilber oder mit concentrirter Blausäure, so bildet sich das **Cyankakodyl** = $C^4H^6As, C\,N$, ein in ausgezeichnet schönen, diamantglänzenden, bei 33° zu einer farblosen das Licht stark brechenden Flüssigkeit schmelzenden, bei 140° sublimirenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, entzündbaren, sehr giftig wirkenden Nadeln krystallisirender Körper.

Bringt man das Kakodyloxyd unter Wasser mit Quecksilberoxyd in Berührung, so wird das letztere unter heftiger Einwirkung reducirt, und indem das Kakodyloxyd verschwindet, bildet sich eine Auflösung von kakodylsaurem Quecksilberoxyd. Diese wird erwärmt, so lange mit Kakodyloxyd versetzt, als noch metallisches Quecksilber niederfällt und dann eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten des Auszuges das **Kakodyltrioxyd, Kakodylsäurehydrat, Alkargen** = HO, C^4H^6As, O^3 in grossen, farblosen, wasserhellen, zerfliesslichen, glasglänzenden, spröden, geruchlosen, nur schwach säuerlich schmeckenden und innerlich genossen nicht sehr giftig wirkenden, in Wasser und wässerigem Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslichen, sehr beständigen, bei 200° schmelzenden, bei 230° sich zersetzenden Krystallen erhalten. Die Kakodylsäure verändert sich in trockener Luft nicht. Auch rauchende Salpetersäure und Königswasser wirken nicht zersetzend auf dieselbe ein. Durch phosphorige Säure wird sie wieder zu Kakodyloxyd reducirt. Leitet man über die Krystalle des Kakodylsäurehydrates gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas, so bildet sich unter starker Erhitzung Wasser und eine syrupdicke, an der Luft rauchende und Feuchtigkeit anziehende, wasserhelle, farblose, beim Erhitzen in verschiedene Producte zerfallende, schwer entzündbare, geruchlose Flüssigkeit, das **Kakodyltrichlorid** = C^4H^6As, Cl^3. Löst man die Kakodylsäure in sehr concentrirter Salzsäure und verdampft die Lösung unter der Luftpumpe über Kalk und Schwefelsäure, so erhält man grosse, weisse, geruchlose, stark sauer schmeckende, bei 100° schmelzende, bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidende, zerfliessliche Krystallblätter von **Oxychlorkakodylsäure** = $C^4H^6As, O^2\,Cl + 2\,HO$. Diese zerfällt mit Wasser übergossen sogleich wieder zu Kakodylsäure und Chlorwasserstoff. Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung von Kakodylsäure eine weingeistige Sublimatlösung, so scheiden sich weisse, perlmutterglänzende, geruchlose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Schuppen von **oxychlorkakodylsaurem Chlorquecksilber** = $2\,HgCl + C^4H^6As, O^2\,Cl + aq.$ aus. Der Oxychlorkakodylsäure analoge Producte erhält man beim Behandeln der Kakodylsäure mit concentrirten wässerigen Lösungen von Fluorwasserstoff und Bromwasserstoff. Wird das Kakodyltrichlorid bei mässiger Wärme so lange destillirt, bis die rückständige Masse anfängt sich zu schwärzen, so erhält man ein öliges Destillat, das **kakodylsaure Kakodylbichlorid** = $2\,(C^4H^6As, O^3) + 3\,(C^4H^6As, Cl^2)$, welches dadurch ausgezeichnet ist, dass sein Geruch anfangs nur schwach ist, später aber unerträglich wird und heftige Schmerzen im kleinen Gehirne verursacht. — Die reine Kakodylsäure lässt sich mit den Basen zu meistens zerfliesslichen, in Wasser löslichen, schwer krystallisirenden Verbindungen vereinigen.

Parakakodyloxyd = C^4H^6AsO soll sich neben der Kakodylsäure bilden, wenn man gewöhnliches Kakodyloxyd mit der Luft in Berührung bringt unter Umständen, wodurch eine Entzündung verhindert wird. Das Parakakodyloxyd raucht nicht an der Luft, sein Dampf mit atmosphärischer Luft gemengt explodirt bei 50—70° sehr heftig.

Bei der Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf Chlorkakodyl soll sich Arsenäthyl = C^4H^5As bilden (s. dieses).

6. Methyl und Antimon:

Wenn man nach *Landolt* reines wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand in einem kleinen Kolben destillirt, so tritt in der Regel sogleich eine heftige Reaction ein, bei welcher sich das überschüssige Jodmethyl verflüchtigt. Erhitzt man dann den Rückstand allmälig stärker, so geht in eine frische Vorlage das

Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb = C^6H^9Sb$ über. Dieses ist eine farblose, schwere, eigenthümlich riechende, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossende, sich freiwillig entzündende und dann mit weisser Flamme unter Abscheidung von metallischem Antimon verbrennende, in Wasser nicht, in Weingeist schwer, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Es lässt sich betrachten als Antimonwasserstoff = H^3Sb, in welchem die 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Methyl vertreten sind. Das Stibmethyl lässt sich mit den verschiedenen Combustoren, mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. vereinigen und nimmt von diesen stets 2 Aequivalente auf.

Sammelt man bei der Darstellung des Stibmethyls das Jodmethyl, welches zuerst übergeht, und das Stibmethyl, welches bei höherer Temperatur entweicht, gemeinschaftlich in einem Gefässe, so bemerkt man ein schwaches Aufkochen und nach kurzer Zeit ist das flüssige Gemenge in eine vollkommen weisse krystallinische Masse umgewandelt, in eine Verbindung eines eigenthümlichen dem hypothetischen Ammonium = H^4N. (s. Führer in die unorg. Chem., S. 223) entsprechenden Radicales mit Jod, in das

Jod-Stibmethylium = $(C^2H^3)^4Sb + J = C^8H^{12}Sb + J$, welches auch als eine Verbindung von Stibmethyl mit Jodmethyl $(C^2H^3)^3Sb + (C^2H^3), J$ betrachtet werden kann. Dasselbe krystallisirt im hexagonalen Systeme in ausgezeichnet schönen sechsseitigen Tafeln, deren Säulenflächen sich alle unter 120° schneiden. Gewöhnlich sind die Krystalle treppenartig auf einander gelagert, enthalten Wassertheilchen mechanisch eingeschlossen und decrepitiren beim Erhitzen. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei der Einwirkung des Lichtes, sowie bei wiederholtem Eindampfen allmälig unter Entwicklung des Geruches nach Stibmethyl und Absonderung einer kleinen Menge eines gelblichen Körpers. Das Jod-Stibmethylium schmeckt salzig, hinterher bitter, zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung weisser Dämpfe von Stibmethyl und verhält sich gegen die Reagentien wie Jodwasserstoff-Ammoniak. Lässt man durch seine wässerige Lösung einen elektrischen Strom gehen, so scheidet sich an dem negativen Pole Jod und etwas Sauerstoffgas ab, an dem positiven Pole wird die Flüssigkeit milchig, riecht nach Stibmethyl und es entwickelt sich eine grosse Menge eines sehr stark nach Stibmethyl riechenden jodhaltigen Gases. — Die Versuche, das Stibmethylium = $(C^2H^3)^4Sb$ rein abzuscheiden, gaben kein entscheidendes Resultat.

Digerirt man das Jod-Stibmethylium mit einer heissen Lösung von Bromquecksilber (HgBr), so scheidet sich Jodquecksilber aus und beim Verdampfen der Lösung erhält man das **Bromstibmethylium** = $(C^2H^3)^4Sb + Br$ (oder Brom-Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3, Br$) in schönen, farblosen, salzig bitter schmeckenden, beim Erhitzen sich zersetzenden Krystallen. Setzt man zu einer heissen wässerigen Auflösung von Jodstibmethylium genau so lange eine heisse Sublimatlösung, als noch ein Niederschlag von Jodquecksilber erfolgt, so erhält man beim Verdampfen der filtrirten Lösung das **Chlorstibmethylium** = $(C^2H^3)^4Sb + Cl$ (oder Chlor-Stibmethyl = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3, Cl$) in farblosen, sechsseitigen, beim Erhitzen sich zersetzenden, bitter und salzig schmeckenden, dem Salmiak sich ähnlich verhaltenden Krystalltafeln. Die Lösung des Chlorstibmethyliums giebt mit einer Platinchloridlösung einen gelben, krystallinischen, dem Platinsalmiak entsprechenden Niederschlag. Setzt man zu einer wässerigen Auflösung von Jodstibmethylium frisch gefälltes gut ausgewaschenes Silberoxyd, so bildet sich augenblicklich Jodsilber und in der Lösung befindet sich **Stibmethyliumoxyd** = $(C^2H^3)^4Sb + O$ (oder Stibmethyläther = $(C^2H^3)^3Sb + C^2H^3O$), welches verbunden mit 1 Aeq. Wasser(?) als Stibmethyliumoxydhydrat, beim Verdampfen der Lösung unter der Luftpumpe als weisse, krystallinische, ungemein ätzende, die Finger wie Kalihydrat schlüpfrig

machende, an der Luft zerfliessende, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche, laugenartig riechende und schmeckende, alkalisch reagirende Masse zurückbleibt. — Das Stibmethyliumoxyd ist bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig und seine Dämpfe geben mit Salzsäure weisse Nebel. Wird dasselbe jedoch bei Zutritt der Luft erhitzt, so entweichen Dämpfe, die sich von selbst entzünden, während ein Gemenge von Antimon und Antimonoxyd zurückbleibt. Das Stibmethyliumoxyd kann sich als starke Basis auch mit verschiedenen Säuren vereinigen. Es ist im Stande, gleich dem Kali die Kohlensäure aus der Luft begierig anzuziehen und die verschiedenen Metalloxyde aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Die **Stibmethyliumoxyd-Salze** sind nach *Landolt* zum Theil isomorph mit den Kalisalzen. Sie sind geruchlos, in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger, in Aether nicht löslich, schmecken bitter und üben innerlich genossen keine auffallenden Wirkungen aus. Durch die gewöhnlichen Reagentien lässt sich das in ihnen vorkommende Antimon nicht entdecken. So giebt z. B. Schwefelwasserstoffgas nur bei sehr lange andauernder Einwirkung einen geringen Niederschlag von Schwefelantimon. Sie sind im Allgemeinen sehr beständig, können auf 100—140° ohne Zersetzung erhitzt werden; erst beim Erhitzen auf 180—200° fangen sie an zu rauchen, entzünden sich dann unter Bildung einer grossen weissen Flamme und zersetzen sich vollständig. Das **salpetersaure Stibmethyliumoxyd** = $(C^2H^3)^4Sb, O + NO^5$ verpufft beim Erhitzen sehr schnell mit grosser weisser Flamme. Sättigt man die eine Hälfte einer wässerigen oder weingeistigen Lösung von Stibmethyliumoxyd mit Schwefelwasserstoffgas und setzt dann die andere Hälfte zu der gesättigten Lösung, so bleibt beim raschen Verdunsten bei abgehaltener Luft **Schwefelstibmethylium** = $(C^2H^3)^4Sb + S$ als grünes, amorphes, stark mercaptanähnlich riechendes, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether unlösliches Pulver zurück. Beim Erhitzen zersetzt es sich und auch an der Luft oxydirt es sich rasch und verwandelt sich in ein weisses Pulver.

7. Methyl und Zinn:

Wenn man nach *Frankland* Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit metallischem Zinn erwärmt oder dem Sonnenlichte aussetzt, so bilden sich Krystalle der Jodverbindung des Radicales **Stannmethyl** = C^2H^3Sn. Die näheren Verhältnisse dieser Substanz sind jedoch noch nicht ermittelt.

8. Methyl und Quecksilber:

Setzt man Jodmethyl mit Quecksilber nach *Frankland* in einer verschlossenen Glasröhre ungefähr 8 Tage lang der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so entsteht eine Verbindung des Radicales **Quecksilbermethyl** = $(C^2H^3)Hg^2$ mit Jod, das **Jod-Quecksilbermethyl** = $(C^2H^3)Hg^2 + J$. Dieses krystallisirt in glänzenden, dünnen, krystallinischen, beim Erwärmen schwach aber eigenthümlich unangenehm, unerträglich riechenden, in Wasser nicht, in Alkohol etwas, in Aether und Jodmethyl leicht löslichen, bei 143° schmelzenden und ohne Zersetzung sublimirenden Blättchen. Es wird durch Kali und Ammoniak zersetzt und in Quecksilbermethyloxyd übergeführt. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird es wahrscheinlich in Schwefel-Quecksilbermethyl, in ein gelbliches, unerträglich riechendes, flockiges Pulver verwandelt.

9. Methyl und Zink:

Erhitzt man nach *Frankland* Jodmethyl und Zink anhaltend in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 150°, so bildet sich neben verschiedenen anderen Producten besonders das **Zinkmethyl** = C^2H^3Zn, welches durch Destillation des Gemenges im Wasserstoffgasstrome rein erhalten werden kann. Das Zinkmethyl ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, sehr flüchtige, das Licht sehr stark brechende, eigenthümlich durchdringend unerträglich riechende Flüssigkeit, welche sich mit den Combustoren direct zu jedoch nicht sehr beständigen Verbindungen vereinigen lässt. Bringt

man das Zinkmethyl mit der Luft in Berührung, so entzündet es sich sogleich freiwillig und verbrennt mit grünlich-blauer Flamme und Bildung weisser Wolken von Zinkoxyd. Mit Sauerstoffgas gemischt entzündet es sich sogleich unter Explosion; mit Wasser vermischt zersetzt es sich mit explosionähnlicher Heftigkeit und unter Entwicklung von Hitze und Licht zu Zinkoxyd und Methylwasserstoff (Grubengas).

Nach *Frankland* kann man das Methyl auf analoge Weise auch mit Chrom, Eisen, Mangan, Cadmium und jedenfalls auch mit Wismuth vereinigen.

5. Substitutionsproducte des Holzgeistes.

Substitutionsproducte des Radicales Methyl durch Chlor sind schon oben bei der Zersetzung des Methyloxydes und mehrerer Methyloxydsalze durch Chlor beschrieben worden. Lässt man auf reinen Holzgeist ($C^2H^4O^2$) Chlorgas einwirken, so scheinen sich keine wirklichen Substitutionsproducte zu bilden, sondern das Radical Methyl wird vollständig zerstört (s. unten).

6. Das Radical Methyl im Holzgeist wird zerstört.

Leitet man den Dampf von Holzgeist über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk, so entwickelt sich Wasserstoffgas unter Bildung von ameisensaurem Kali.

Giesst man Holzgeist bei Zutritt der Luft auf reines Platinschwarz, so erglüht das letztere, der Holzgeist entzündet sich und verbrennt zu Kohlensäure und Wasser. Leitet man den Dampf des Holzgeistes gemeinschaftlich mit Luft über Platinschwarz, so bilden sich unter Erhitzung Ameisensäure und Wasser. Auch Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd und viele andere oxydirende Körper verwandeln den Holzgeist leicht in Ameisensäure. Wird der Holzgeist mit Chlorkalk destillirt, so bildet sich Chloroform.

Lässt man reines Chlorgas im zerstreuten Lichte auf Holzgeist einwirken, so färbt sich der letztere unter Erhitzung und starker Chlorabsorption nach *Bouis* erst rosenroth, es scheidet sich eine schwere ölige Flüssigkeit aus, und lässt man dann das Ganze ruhig stehen, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen, bei 50° schmelzenden, bei 75° siedenden Krystallen = $C^{10}H^{10}Cl^2O^4$ (?). Lässt man Chlorgas so lange auf Holzgeist einwirken, als noch Chlorwasserstoffgas gebildet wird, so erhält man eine ölige, die Augen zu Thränen reizende, beim Liegen an der Luft krystallinisch erstarrende Flüssigkeit = $C^6H^3Cl^3O^2$. Die Angaben der verschiedenen Chemiker über die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist weichen jedoch so sehr von einander ab, dass eine neue Untersuchung hierüber wünschenswerth ist. Erwärmt man nach *Gregory* 2 Thle. Holzgeist mit 2 Thln. Braunstein und 3 Thln. mit gleichviel Wasser verdünnter Schwefelsäure in einer geräumigen Retorte gelinde, entfernt das Feuer, sowie das Aufbrausen beginnt, so erhält

man neben anderen Producten eine farblose, angenehm durchdringend riechende, bei 38° siedende, in Wasser, Holzgeist, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, das **Formal** oder **Formomethylal** = $C^8H^{10}O^6$. Dieses ist jedoch ein blosses Gemenge und lässt sich durch fractionirte Destillation in ameisensaures Methyloxyd und in eine klare, farblose, angenehm riechende, bei 42° siedende Flüssigkeit, das **Methylal** = $C^6H^8O^4$, zerlegen.

Verbindungen: Der Holzgeist ist nicht ganz unfähig Verbindungen zu bilden. Löst man wasserfreien Baryt in Holzgeist auf, so erhält man beim Verdampfen der filtrirten Lösung unter der Luftpumpe eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, den Holzgeist-Baryt = $BaO + C^2H^3O, HO$.

Der Holzgeist ist ferner im Stande eine grosse Menge von Chlorcalcium aufzulösen. Lässt man die Lösung in der Kälte stehen, so erhält man sehr schöne, wasserhelle, grosse, prismatische Krystalle von Holzgeist-Chlorcalcium = $CaCl + 2(C^2H^3O, HO)$.

Anhang zum Holzgeist:

Schon bei der Reindarstellung des Holzgeistes (s. S. 547) wurde erwähnt, dass der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Holzgeist ausser dem reinen Holzgeiste zugleich viele andere Producte enthalte, welche hier eine kurze Erwähnung finden mögen.

1. *Xylit* = $C^{12}H^{12}O^5$.

Der Xylit findet sich in der von dem Holzgeist-Chlorcalcium (s. S. 548) abdestillirten Flüssigkeit und kann aus dieser durch fractionirte Destillation, Lösen in Wasser, Behandeln mit Chlorcalcium u. s. w. rein erhalten werden. Der Xylit ist eine bei 61,5° siedende, sehr angenehm ätherisch riechende, brennend schmeckende, leicht entzündliche und mit blauer Flamme brennende, mit Wasser, Alkohol, Holzgeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbare, ohne Zersetzung aufzubewahrende Flüssigkeit von 0,816 spec. Gew.

Uebergiesst man geschmolzenes Chlorcalcium mit Xylit, so bilden sich gerade rhombische Tafeln einer Verbindung beider Körper, welche sich jedoch beim Erhitzen zersetzt und reinen Xylit abgiebt.

Durch concentrirte Salpetersäure wird der Xylit vollständig zersetzt. — Concentrirte Schwefelsäure färbt den Xylit unter starker Erwärmung dunkel und es entsteht eine dickflüssige Masse, welche verschiedene neue Producte enthält. 1) Methyloxyd-Schwefelsäure (s. S. 552); 2) Essigsäure; 3) Mesit (s. unten); 4) **Xylitnaphta** = $C^{12}H^{12}O^3$. Diese entsteht auch bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit und Mesit und erscheint als eine farblose, leicht bewegliche, pfeffermünzartig riechende, brennend schmeckende, bei 110° siedende, leicht entzündliche und mit hellleuchtender russender Flamme verbrennende Flüssigkeit. Durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Kalihydrat wird sie weiter in viele verschiedene Producte zerlegt; 5) **Xylitöl** = $C^{12}H^9O$. Dieses bildet sich auch bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta, sowie auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die beiden letzteren

Körper. Es erscheint als eine farblose, auf Wasser schwimmende, eigenthümlich riechende, bitter und brennend schmeckende, erst über 200° siedende, leicht entzündliche und mit heller russender Flamme verbrennende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit; 6) **Xylitharz** = C^6H^4O entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Kalihydrat auf den Mesit, ist eine rothbraune, bei 15—20° weiche, zähe, bei 0° spröde, in höherer Temperatur schmelzbare, nicht ohne Zersetzung flüchtige Substanz; 7) **Mesiten** = $C^6H^6O^2$. Dieses bildet sich besonders, wenn man gleiche Theile Xylit und Schwefelsäure zusammen destillirt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 63° siedende, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 0,805 spec. Gew. Durch Schwefelsäure oder Kalihydrat wird es wie der Xylit in Xylitnaphta und die anderen Producte umgewandelt. Destillirt man 1 Thl. Xylit mit 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, so erhält man besonders viel schwefelsaures Methyloxyd (s. S. 551).

Kocht man Xylit längere Zeit mit Kalilauge, so bilden sich Holzgeist und essigsaures Kali. Bringt man reines gepulvertes Kalihydrat zu Xylit, so scheiden sich sogleich weisse silberglänzende Blättchen von sogenanntem **xylitsaurem Kali** = $3KO + C^{18}H^{15}O^7$ aus. Wirkt jedoch das Kalihydrat längere Zeit auf den Xylit ein, so bilden sich Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl, Xylitharz und Holzgeist. Reines Kalium wirkt auf ähnliche Weise.

Völckel betrachtet den Xylit und die Zersetzungsproducte desselben, wie sie den Angaben von *Weidmann* und *Schweizer* entnommen sind, nicht für reine Producte, sondern als Gemenge verschiedener Körper.

2. *Mesit* = $C^6H^6O^2$ oder $C^{12}H^{12}O^4$.

Der Mesit findet sich wie der Xylit im rohen Holzgeist und bildet sich auch aus dem Xylit bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Kalihydrat. Er ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, ätherisch riechende, brennend schmeckende, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse, in Wasser schwieriger lösliche, bei 73° siedende, leicht entzündliche und mit leuchtender russender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,750 spec. Gew. Beim Behandeln mit Kalihydrat oder Schwefelsäurehydrat erleidet er dieselbe Zersetzung wie der Xylit.

3. *Methol, Holzgeistöl* = $C^{12}H^9$.

Das Methol ist auch ein Bestandtheil des rohen Holzgeistes, doch bildet es sich auch bei der Destillation von Xylit, Mesit, Xylitöl oder Xylitharz mit Schwefelsäurehydrat. Es ist farblos, riecht eigenthümlich aromatisch, siedet bei 175° (nach *Völckel* besteht es aus einem Gemenge mehrerer nach dem Verhältnisse C^4H^3 zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe, indem sein Siedepunkt von 160° bis auf 220° steigt), ist brennbar und kann mit Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung bilden, welche mit den Metalloxyden krystallisirbare Salze bildet.

Ausser diesen drei hauptsächlichsten Beimengungen des Holzgeistes im rohen Holzgeiste hat man in letzterem noch das essigsaure Methyloxyd (s. S. 555), das Pyroxanthin (s. S. 541), das Tolin (s. S. 255), das Xylol, einen bei 128—130° siedenden Kohlenwasserstoff = $C^{16}H^{10}$, das Cumin (s. S. 269), das Aceton (s. S. 165) und noch einige andere doch nicht genau bezeichnete Körper aufgefunden.

2. Aethylalkohol, Alkohol, Aethyloxydhydrat, Weingeist $= C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO = AeO, HO$.

Aequivalent = 46.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Der Alkohol wird in der Natur nicht fertig gebildet angetroffen. Auch das natürliche Vorkommen seines Radicales, des Aethyls, ist noch zweifelhaft. Er ist ein Product der sogenannten Weingährung, überhaupt der Gährung verschiedener Zuckerarten. Er bildet sich neben Kohlensäure, wenn man Traubenzucker (s. S. 390) oder Fruchtzucker (s. S. 393) einige Zeit mit Hefe in Berührung lässt, durch die Hefe in Gährung versetzt und nach beendigter Gährung das Gemenge destillirt. Er ist der hauptsächlichste Bestandtheil der spirituösen oder berauschenden Getränke, des Branntweins, Weins, Biers u. s. w. Zu seiner Darstellung im Grossen benutzt man entweder zuckerhaltige Flüssigkeiten, besonders die unkrystallisirbaren Syrupe, welche man in der Rohrzuckerfabrikation sowohl aus Zuckerrohr wie aus Runkelrüben stets neben dem Rohrzucker in bedeutender Menge erhält, versetzt die verdünnten Lösungen derselben mit Hefe und destillirt sie nach beendigter Gährung, wobei wasserhaltiger Alkohol übergeht und, wie unten beschrieben ist, ganz rein erhalten werden kann. Oder man verwendet dazu stärkehaltige Substanzen, Kartoffeln, Getreidesamen u. s. w., führt die Stärke derselben zunächst durch den sogenannten Maischprocess in gährungsfähigen Zucker über *) und verfährt dann mit der

*) Bei dem Maischprocesse bringt man die stärkemehlhaltigen Substanzen mit dem sogenannten **Malze** in Berührung (s. S. 406). Das Malz ist gekeimte und während des Keimprocesses rasch getrocknete Gerste. Zu seiner Darstellung weicht man die Gerstekörner in Wasser auf, schichtet sie in Haufen zusammen und lässt sie einige Tage so liegen. Hierbei erwärmen sich die Körner und fangen an zu keimen. Eine zu starke Erwärmung ist nachtheilig und wird durch Umschaufeln oder Auflockern der Haufen vermieden. Die Keimung muss unterbrochen werden, sobald die entstandenen Würzelchen ungefähr die Länge der Körner selbst besitzen; denn ausgekeimte Gerste ist eben so unwirksam wie nicht gekeimte. Dann werden die Körner ausgebreitet und entweder an der freien Luft (Luftmalz) oder in erwärmten Räumen (Darrmalz) rasch getrocknet. Das Malz ist das Ferment, durch dessen Einwirkung besonders bei 70—80° die Stärke zuerst in Dextrin (Bierbrauerei) oder bei längerer Dauer in gährungsfähigen Zucker (Branntwein-

entstandenen Zuckerlösung wie oben; man bringt sie durch Hefe in die alkoholische Gährung und destillirt nachher.

Die ersten Destillate, welche hierbei übergehen, werden **Branntwein***) genannt. Sie enthalten ausser reinem Alkohol noch bedeutende Mengen von Wasser und sogenannte Fuselöle. Ihr Alkoholgehalt beträgt gewöhnlich 20—25%. Wird der Branntwein einer Destillation bei möglichst gelinder Temperatur unterworfen, so erhält man als erstes Destillat den sogenannten **Spiritus**, der etwa 40—50% reinen Alkohol neben Wasser und wenig Fuselöl enthält; wird der Spiritus wieder bei gelinder Temperatur destillirt, so erhält man den *Spiritus vini* oder **gewöhnlichen Weingeist** von einem Gehalte von 80—90% an reinem Alkohol. Durch blosse Rectification ist es jedoch nicht möglich, den Alkohol wasserfrei darzustellen, da auch bei niedriger Temperatur mit den Alkoholdämpfen immer Wasserdämpfe übergehen. Um den **wasserfreien**, sogenannten **absoluten Alkohol** zu erhalten, verfährt man am besten auf die Weise, dass man gewöhnlichen rectificirten Weingeist auf gröblich zerstossenes, geschmolzenes Chlorcalcium giesst, das Gemenge mehrere Tage stehen lässt und dann destillirt, wobei besonders anfangs der wasserfreie Alkohol übergeht, indem das Wasser von dem Chlorcalcium zurückgehalten wird.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung: Der reine Alkohol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche,

brennerei) übergeführt wird. Der wirksame Bestandtheil des Malzes wird **Diastase** genannt. Die Diastase ist eine stickstoffhaltige, eiweissartige, im chemisch reinen Zustande noch nicht bekannte, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Substanz. Sie bildet sich nur während des Keimens der Gerste und vieler anderen Samen in der Nähe des Keimes selbst, nicht im Würzelchen. Ein Theil derselben kann bei 70° 2000 Thle. Stärke in Dextrin umwandeln. Wird ihre Lösung zum Sieden erhitzt, so coagulirt sie gleich dem Eiweiss und ihre gährungerregende Kraft ist dann vernichtet.

*) Je nach der Substanz, aus welcher der Branntwein durch Gährung und Destillation gewonnen worden, unterscheidet man **Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein, Cognac, Rum, Kirschwasser, Wachholderbranntwein** u. s. w. Der verschiedene Geschmack dieser verschiedenen Branntweine rührt von den verschiedenen, denselben beigemengten Fuselölen her. Die **Liqueure** werden künstlich dargestellt durch Vermischen von Branntwein mit Zucker und verschiedenen ätherischen Oelen.

vollkommen farblose, sehr angenehm ätherisch riechende, erwärmend brennend schmeckende, indifferente, leicht entzündliche und mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme verbrennende, bei —99° dickflüssig werdende, bei 78,4° siedende, mit Wasser, Holzgeist, Aether, ätherischen und brenzlichen Oelen in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von 0,792 spec. Gew. Der Alkohol wirkt innerlich genossen, besonders im wasserfreien Zustande, narkotisch und verursacht den Tod. Im verdünnten, wasserhaltigen Zustande (spirituöse Getränke) wirkt er in kleinerer Menge erheiternd und belebend, in grösserer Menge dagegen berauschend und zuweilen ebenfalls tödlich. Er ist ein Lösungsmittel für viele unorganische und organische Salze, Chloride, Oxyde, Sulfide, für Harze, Bitterstoffe, Alkaloide u. s. w.; seine Anwendung ist daher sehr ausgedehnt. Er dient theils als Brennmaterial, theils zur Darstellung der Firnisse, Parfüme u. s. w. und in der Chemie zur Darstellung, Abscheidung oder Trennung vieler verschiedener Verbindungen. Er löst Aetzkali und Schwefelkalium auf und vermag auch das Ammoniakgas in bedeutender Menge zu absorbiren. Die Ansichten über seine Constitution sind schon auf S. 544 mitgetheilt worden.

Der Alkohol ist ausgezeichnet durch seine grosse Adhäsion zum Wasser, mit welchem er sich in jedem Verhältnisse unter Erwärmung und Verdichtung mischen lässt. Selbst aus der Luft zieht er die Feuchtigkeit mit grosser Begierde an und muss daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Ein Alkohol, welcher ungefähr 3% Wasser enthält, ist merkwürdiger Weise etwas leichter flüchtig als ganz reiner Alkohol. Da der Alkohol eine so wichtige Handelswaare ist, im Handel jedoch nie wasserfrei, sondern durch verschiedene Quantitäten von Wasser verdünnt vorkommt, so ist es nothwendig, dass man im Stande ist, schnell seine Stärke zu bestimmen, das heisst zu erfahren, wie viel wasserfreier Alkohol in 100 Theilen des wässerigen Alkohols enthalten ist. Zu diesem Behufe hat man besondere Aräometer, sogenannte **Alkoholometer**, construirt. Man senkt diese in den zu prüfenden Alkohol ein und erfährt an dem Theilstriche, bis zu welchem sie untergesunken sind, entweder das specifische Gewicht desselben oder den Gehalt an wasserfreiem Alkohol in Volums- oder Gewichtsprocenten ausgedrückt. Um aus dem specifischen Gewichte eines Alkohols

sogleich zu erfahren, wie gross sein Gehalt an reinem Alkohol ist, haben mehrere Chemiker auf experimentellem Wege vollständige Tabellen ausgemittelt, wovon wir in Nachstehendem einen Auszug mittheilen:

Weingeist in Gewichtsprocenten nach *Meissner.*	Specifisches Gewicht bei 17,5°	Specifisches Gewicht bei 20°	Weingeist in Volumsprocenten nach *Tralles.*	Spec. Gewicht bei 15,5°
100	0,793	0,791	100	0,7939
95	0,807	0,805	95	0,8157
90	0,822	0,818	90	0,8332
85	0,835	0,831	85	0,8488
80	0,847	0,843	80	0,8631
75	0,859	0,856	75	0,8765
70	0,870	0,868	70	0,8892
65	0,883	0,880	65	0,9013
60	0,895	0,892	60	0,9126
55	0,906	0,904	55	0,9234
50	0,917	0,915	50	0,9335
45	0,929	0,926	45	0,9427
40	0,939	0,937	40	0,9510
35	0,949	0,947	35	0,9583
30	0,958	0,955	30	0,9646
25	0,965	0,963	25	0,9700
20	0,971	0,970	20	0,9751
15	0,977	0,977	15	0,9802
10	0,983	0,984	10	0,9857
5	0,991	0,992	5	0,9919
0	1,000	1,000	0	0,9991

Der Alkohol wirkt selbst in sehr verdünntem Zustande fäulnisswidrig; er dient in dieser Hinsicht zu verschiedenen Zwecken, besonders zum Aufbewahren anatomischer Präparate, kleinerer Thiere u. s. w.

Umsetzungen und Zersetzungen: Der Alkohol oder Weingeist kann in verschlossenen Gefässen ewige Zeiten unverändert aufbewahrt werden. Durch die verschiedenen Agentien wird er dagegen leicht in mannigfache neue Producte übergeführt. Betrachten wir ihn als Aethyloxydhydrat $= (C^4H^5)O + HO$, also als das Hydrat des Monoxydes eines besondern Radicales, des Aethyls $= C^4H^5$, so lassen sich bei Beobachtung seiner Zersetzungen, wie beim Holzgeist (s. S. 549), sechs Hauptmomente unterscheiden:

1) Das Radical Aethyl wird im freien Zustande abgeschieden.

2) Das Radical Aethyl des Alkohols wird entweder als Aethyloxyd $= C^4H^5,O$ (Aethyläther) in Freiheit gesetzt, oder es entstehen in ganz analoger Weise, wie beim Holzgeist (s. S. 549), Aethyloxydsalze.

3) Das Radical Aethyl des Alkohols trennt sich vom Sauerstoff

und geht mit einem andern Combustor in Verbindung. Es entstehen hierbei Chloräthyl $= C^4H^5,Cl$, Bromäthyl $= C^4H^5Br$ u. s. w.

4) Das Radical Aethyl des Alkohols trennt sich vom Sauerstoff und geht mit einem verbrennlichen Elemente, mit Wasserstoff, Stickstoff, verschiedenen Metallen in Verbindung. Es entstehen hierbei Aethylwasserstoff, Aethylstickstoff, Aethylamine, Arsenäthyl, Stibäthyl, Zinkäthyl, Bismäthyl u. s. w.

5) Das Radical Aethyl des Alkohols wird in verschiedene eigenthümliche Substitutionsproducte übergeführt.

6) Das Radical Aethyl des Alkohols wird vollständig zerstört und in Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Wasser, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. übergeführt.

1. Aethyl $= C^4H^5 =$ Ae.

Das reine Radical Aethyl kann nach *Frankland* auf verschiedene Weise besonders aus dem Jodäthyl abgeschieden werden. Man erhält es, wenn man reines Jodäthyl mit feingepulvertem metallischem Zink in einer luftfreien, zugeschmolzenen, starken Glasröhre zwei Stunden lang auf 150° erhitzt und dann die Röhre unter Wasser oder Quecksilber öffnet. Zuerst entweichen Elaylgas und Aethylwasserstoffgas, zuletzt reines Aethylgas, welches jedoch zur vollkommenen Reinigung erst durch rauchende Schwefelsäure und dann durch Kalilösung geleitet wird. Oder man lässt die Lichtstrahlen auf ein Gemenge von Jodäthyl und Quecksilber einwirken und erhält dann Jodquecksilber und ein aus Elayl, Aethylwasserstoff und reinem Aethyl bestehendes Gasgemenge.

Das reine Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes, im reinen Zustande wahrscheinlich geruchloses, mit stark leuchtender weisser Flamme brennendes, bei —23° oder bei einem Drucke von $2^1/_2$ oder 3 Atmosphären condensirbares und dann eine durchsichtige, leicht bewegliche, schnell wieder Gasform annehmende Flüssigkeit darstellendes Gas von 2,0039 spec. Gew. Es wird von Wasser nicht, vom Alkohol ziemlich leicht absorbirt. — Das Aethylgas wird durch rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure nicht verändert. Auch Schwefel und Jod wirken erst in höherer Temperatur darauf ein, vereinigen sich aber nicht damit, sondern zersetzen es. Chlor condensirt sich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes mit dem Aethylgas zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch Brom wirkt im Lichte darauf ein.

2a. Aethyloxyd, Aethyläther, Aether $= C^4H^5O =$ AeO.

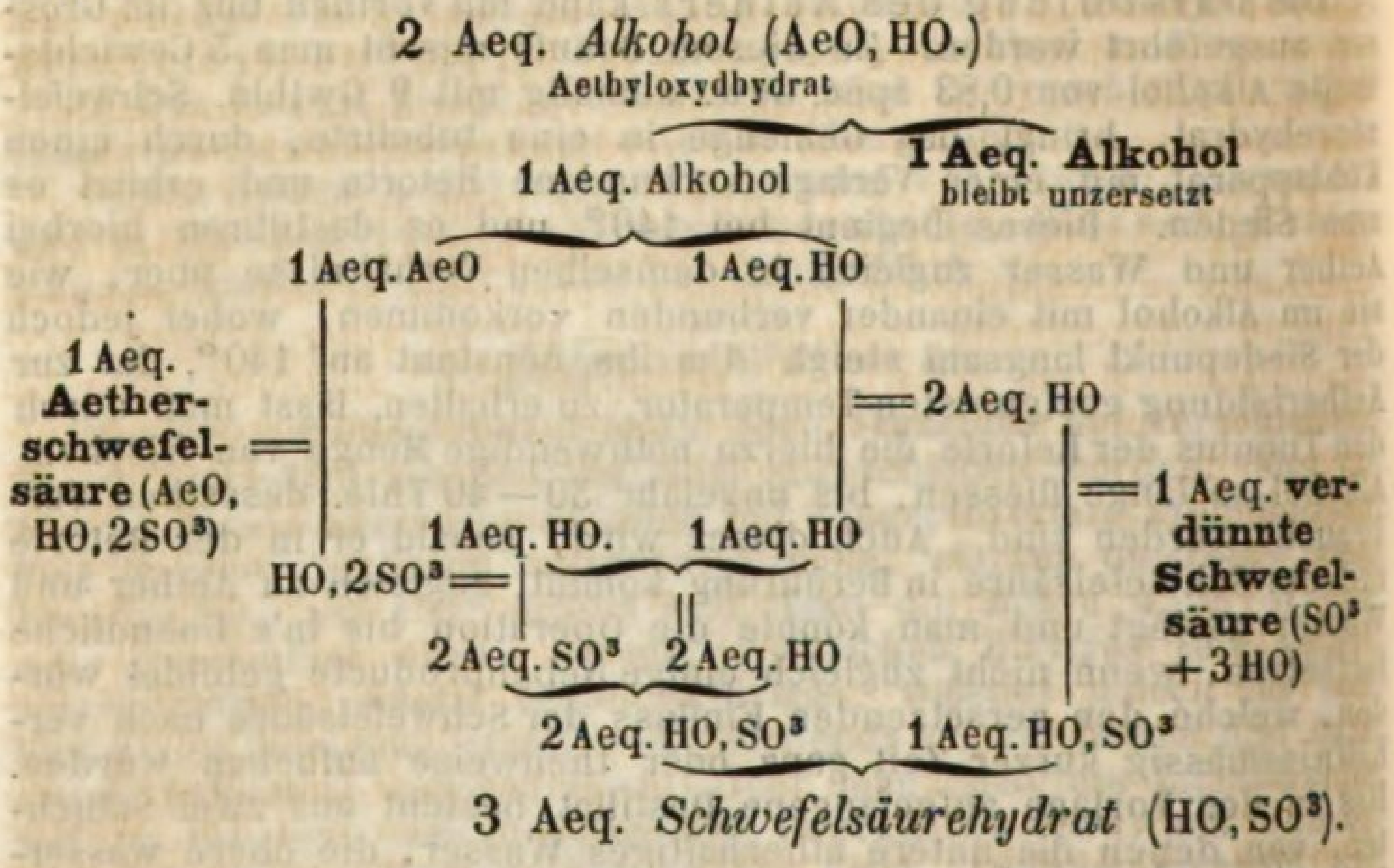
Das Aethyloxyd, früher auch Schwefeläther, *Aether sulfuricus*, genannt, findet sich, wie man gewöhnlich annimmt, im Alkohol mit Wasser verbunden und kann aus diesem auf verschiedene Weise abgeschieden werden. Man erhält es z. B., wenn man Alkohol mit Schwefelsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, Ueberchlorsäure, Chlorzink, Zinnbichlorid, Eisensesquichlorid oder Fluorboron destillirt; ferner wenn man Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden lang mit Schwefelsäure oder zweifach schwefelsaurem Kali

auf 140—178°, oder mit krystallisirtem Chlorcalcium oder Chlorstrontium auf 300—360°, oder (zugleich mit Aethylamin) mit Salmiak oder Jodwasserstoff-Ammoniak auf 400° erhitzt. Auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aethyloxyd-Kali (s. dieses) wird nach *Williamson* Aether frei.

Die Darstellung des Aethers kann mit Vortheil nur im Grossen ausgeführt werden. Zu diesem Behufe mischt man 5 Gewichtstheile Alkohol von 0,83 spec. Gew. allmälig mit 9 Gwthln. Schwefelsäurehydrat, bringt das Gemenge in eine tubulirte, durch einen Kühlapparat mit einer Vorlage verbundene Retorte und erhitzt es zum Sieden. Dieses beginnt bei 140° und es destilliren hierbei Aether und Wasser zugleich in demselben Verhältnisse über, wie sie im Alkohol mit einander verbunden vorkommen, wobei jedoch der Siedepunkt langsam steigt. Um ihn constant auf 140°, der zur Aetherbildung geeignetsten Temperatur, zu erhalten, lässt man durch den Tubulus der Retorte die hierzu nothwendige Menge von frischem Alkohol so lange fliessen, bis ungefähr 30—40 Thle. desselben verbraucht worden sind. Auch dieser wird, sobald er in der Retorte mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, sogleich zu Aether und Wasser zerlegt und man könnte die Operation bis in's Unendliche fortsetzen, wenn nicht zugleich einige Nebenproducte gebildet würden, welche den zersetzenden Einfluss der Schwefelsäure nach verhältnissmässig kurzer Zeit ganz oder theilweise aufheben würden. Das in der Vorlage aufgefangene Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere ätherhaltiges Wasser, die obere wasserhaltiger, mit unzersetztem Alkohol, Weinöl (s. dieses) und etwas schwefliger Säure verunreinigter Aether ist. Der letztere wird abgenommen, zur Reinigung mit dem gleichen Volumen mit etwas Kalkmilch vermischtem Wasser geschüttelt, von diesem wieder getrennt und zuletzt über Aetzkalk oder Chlorcalcium bei möglichst gelinder Temperatur abdestillirt.

Bei der Darstellung des Aethers nach dem eben beschriebenen Verfahren ist besonders der Umstand von Interesse, dass eine kleine Menge Schwefelsäure eine sehr grosse Menge von Alkohol in Aether und Wasser zerlegt, welche beide gemeinschaftlich überdestilliren. Der zersetzende Einfluss der Schwefelsäure kann daher nicht, wie man früher glaubte, auf einer einfachen Wasser-Anziehung beruhen; denn dann könnte nicht alles aus dem Alkohol frei werdende Wasser überdestilliren, es müsste wenigstens ein Theil desselben von der Schwefelsäure zurückgehalten werden. — Man hat sich nun vielfach bemüht, durch sogenannte **Aethertheorien** den Process der Aetherbildung genügend zu erklären. Nach einigen Chemikern soll die Schwefelsäure eine geheimnissvolle Kraft besitzen, vermöge welcher sie bei blosser Berührung (blossem Contacte) mit dem Alkohol sogleich die Zersetzung desselben bewirkt. Nach der wahrscheinlichsten Theorie dagegen sind bei der Aetherbildung folgende zwei Hauptprocesse zu unterscheiden. Sobald man Alkohol und Schwefelsäure mit einander mischt, so zersetzen sie sich schon in der Kälte theilweise und es wird ungefähr die Hälfte des Alkohols in die sogenannte Aetherschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyloxyd = $AeO, HO, 2\,SO^3$, s. dieses) übergeführt, während hierbei

sowohl aus dem Alkohol, als aus der sich mit dem Aethyloxyd verbindenden Schwefelsäure, Wasser abgeschieden wird, welches sich mit unverbundener Schwefelsäure zu verdünnter Schwefelsäure ($SO^3 + 3HO$) vereinigt, wie aus nachstehendem Schema hervorgeht:



Eine Mischung von 2 Aeq. Alkohol und 3 Aeq. Schwefelsäurehydrat besteht somit aus 1 Aeq. Aetherschwefelsäure, 1 Aeq. verdünnter Schwefelsäure und 1 Aeq. unzersetztem Alkohol. Wird ein solches Gemenge zum Sieden erhitzt, so entweichen Aether und Wasser zu gleichen Aequivalenten, nebst etwas Alkohol und es bleibt zuletzt wieder Schwefelsäurehydrat zurück. Das auffallende Verhältniss, dass Aether und Wasser zugleich destilliren, ohne sich wieder mit einander zu Alkohol zu vereinigen (was stets geschieht, wenn beide Substanzen in dem Momente, wo sie aus einer Verbindung abgeschieden werden, mit einander in Berührung kommen), beruht nun darin, dass beide Körper nicht zugleich, sondern unabhängig von einander aus den verschiedenen Theilen des Gemenges entwickelt werden. Der Aether entweicht aus der beim Sieden (bei 140°) sich zersetzenden Aetherschwefelsäure, das Wasser verdampft von der verdünnten Schwefelsäure. Die Entwicklung des Aethers ist also unabhängig von der Verdampfung des Wassers; daher destilliren beide Körper scheinbar zugleich, doch nicht mit einander, sondern neben einander. Lässt man nun in das kochende Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, wie es bei der Aether-Fabrikation geschieht, so viel Alkohol zufliessen, dass der Siedepunkt auf 140° erhalten wird, so wird der zufliessende Alkohol nicht unmittelbar in Aether und Wasser zerlegt, sondern zunächst in Aetherschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure übergeführt, indem an der Zuflussstelle die Flüssigkeit etwas abgekühlt wird. Die gebildete Aetherschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure vermischen sich dann mit den übrigen Flüssigkeitstheilchen, erlangen

die Temperatur von 140° und erleiden hierbei die oben erwähnte Zersetzung. Die ganze Theorie der Aetherbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, beruht also auf der Erstbildung von Aetherschwefelsäure und verdünnten Schwefelsäure und auf dem Verhalten der Aetherschwefelsäure, sich bei 140° zu Aether und Schwefelsäurehydrat zu zersetzen, sowie auf dem Verhalten der verdünnten Schwefelsäure $= SO^3 + HO$ bei 140° Wasser abzugeben. Der übergehende Aether stammt daher von der Aetherschwefelsäure, das übergehende Wasser von der verdünnten Schwefelsäure ab.

Eigenschaften des Aethers: Der reine Aether ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende, sehr bewegliche, angenehm durchdringend riechende, brennend scharf, hintennach kühlend schmeckende, neutrale, bei —44° zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrende, schon bei 35,6° siedende, auch bei niedriger Temperatur rasch unter bedeutender Kälteerzeugung verdampfende, sehr leicht entzündliche, mit hoher gelber Flamme verbrennende Flüssigkeit von 0,724 spec. Gew. bei 12,5°. Mit Weingeist lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen. Ein Gemenge von 1 Thl. Aether mit 2—3 Thln. Weingeist ist unter dem Namen *Hoffmann'*sche Tropfen, *Liquor anodynus Hoffmanni* officinell und als Hausarzneimittel allgemein bekannt. Schüttelt man Aether mit Wasser, so erhält man zwei Schichten, von denen die untere eine wässerige Aetherlösung von je 1 Thl. Aether in 9 Thln. Wasser, die obere dagegen eine ätherische Wasserlösung von je 1 Thl. Wasser in 9 Thln. Aether ist. Der Aether ist also in Wasser in geringer Menge löslich, vermag jedoch auch etwas Wasser aufzulösen. Der Aether ist ein wichtiges Lösungsmittel für verschiedene, besonders organische Substanzen. Er wird in der Chemie zur Darstellung vieler chemischer Präparate angewandt. Innerlich genossen wirkt er als narkotisches Gift. Werden seine Dämpfe mit Luft gemengt eingeathmet, so bewirken sie eine Art von Schlaf und vollständige Gefühllosigkeit. Man benutzt dieses Verhalten besonders, um schwere chirurgische Operationen leichter und schmerzlos ausführen zu können. Jetzt lässt man häufig ein Gemenge von Aether, Chloroformdampf und atmosphärischer Luft einathmen.

Die Zersetzungen des Aethers: Der Aether ist im reinen Zustande beständig und lässt sich in gut verschlossenen, ganz damit angefüllten Gefässen ewige Zeiten unzersetzt aufbewahren. In nur theilweise damit angefüllten Gefässen soll er dagegen eine saure Reaction annehmen und sich nach und nach zersetzen. Wird sein Dampf mit atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, so verbrennt er mit heftiger Explosion. Leitet man Aetherdämpfe durch schwach glühende Röhren, so zersetzen sie sich zu Aldehyd, Elaylgas, Grubengas und Wasser. Leitet man Aetherdämpfe durch weissglühende Röhren, so bilden sich unter Abscheidung von wenig Kohle, Elaylgas, Grubengas, Kohlenoxydgas, Spuren von Kohlensäure, eine campherartige Substanz und ein zäher, nur in Aether löslicher Körper. Leitet man Aetherdämpfe über ein glühendes Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Grubengas, kohlensaures Kali. — Der Aether ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass er unter Mitwirkung oxydirender Substanzen oder bei Berührung mit reinem Sauerstoffgas allmälig in essigsaures Aethyloxyd (s. dieses) oder in Essigsäurehydrat (s. S. 160) übergeht; auch fein vertheiltes Platin oder frisch geglühter Platindraht (s. S. 173, Lampe ohne Flamme) bewirken bei Luftzutritt die Essigsäurebildung sehr schnell. Lässt man reinen Aether auf trockene Chromsäure fallen, so entzündet sich ersterer augenblicklich und die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt. Wird Aether mit Salpetersäure di-

gerirt, so wird er dadurch zu Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Von Schwefelsäurehydrat wird der Aether in der Kälte nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Erhitzt man beide Substanzen zusammen, so bilden sich Elaylgas, Essigsäure, Weinöl (s. Alkohol und Schwefelsäure) und ein schwarzer amorpher Körper. Leitet man Aetherdämpfe über wasserfreie Schwefelsäure, so entstehen Weinöl (s. Alkohol und Schwefelsäure), Aetherschwefelsäure (s. Alkohol und Schwefelsäure) und Aethionsäure (s. Alkohol und Schwefelsäure). Erhitzt man Aether in verschlossenen Röhren mit Jodwasserstoff-Ammoniak auf 400°, so entsteht Aethylamin (s. dieses). Lässt man Kalium auf reinen Aether einwirken, so bildet sich zuerst Aethyloxyd-Kali (s. dieses) und später eine gelbe undurchsichtige Masse. Auch mit wasserfreiem Kali kann sich der Aether zu Aethyloxyd-Kali vereinigen.

Lässt man Chlorgas auf Aether einwirken, so bilden sich hierbei allmälig folgende Producte: 1) **Aethylchloroxyd** = C^4H^4Cl, O entsteht bei der ersten Einwirkung, welche so heftig ist, dass man, um eine Entzündung zu vermeiden, den Ballon auf 0° abkühlen muss. Diese Verbindung wurde nicht rein abgeschieden. 2) **Aethylbichloroxyd, Oxychloracetyl** = $C^4H^3Cl^2, O$ entsteht neben Chloräthyl (s. dieses), wenn man in 100 Gramme Aether, etwa 40 Stunden lang Chlorgas leitet und das erhaltene Product zuletzt erwärmt. Es ist eine durchsichtige, fenchelartig riechende und schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, farblose Flüssigkeit. Wird es mit Wasser in Berührung gebracht, so zerfällt es nach längerer Zeit damit zu Chlorwasserstoff und Essigsäure. Durch Behandeln mit Kali wird es in Chlorkalium und essigsaures Kali verwandelt. Metallisches Kalium entzieht dem Aethylbichloroxyd 1 Aeq. Chlor und es scheidet sich eine Verbindung = C^4H^3ClO aus. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Aethylbichloroxyd, so entweicht Chlorwasserstoff und es entstehen zwei neue krystallinische Substanzen, das **Aethylsulfchloroxyd** (Acetyloxysulfochlorid) = C^4H^3SCl, O, eine in fettig anzufühlenden, gelben, widerlich riechenden Schuppen krystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche, ohne Zersetzung sublimirbare Verbindung und das **Aethylbisulfoxyd** (Oxysulfacetyl) = $C^4H^3S^2, O$, ein in harten, schwach riechenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslichen, bei 120° schmelzenden Krystallen erscheinender Körper. 3) **Aethylpentchloroxyd, Ueberchloräther** = C^4Cl^5, O. Der Ueberchloräther ist das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf das Aethyloxyd; er entsteht, wenn man das Chlor unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, lange Zeit mit Aether in Berührung lässt. Der Ueberchloräther ist fest, weiss, krystallinisch, schmilzt bei 69°, siedet noch nicht bei 180°. Wird er mit Wasser behandelt, so zerfällt er damit zu Chlorwasserstoff und Chloressigsäure (s. S. 166). Wird er auf 300° erhitzt, so zerfällt er in anderthalb Chlorkohlenstoff (s. S. 158) und in das sogenannte **Chloraldehyd** = $C^4Cl^4O^2$, eine an der Luft stark rauchende, Lackmuspapier röthende, brennend schmeckende, auf der Zunge einen weissen Fleck erzeugende, bei 118° siedende Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew. Durch Wasser wird das Chloraldehyd wie der Ueberchloräther zu Chlorwasserstoff und Chloressigsäure zersetzt. Mit Ammoniakgas zusammengebracht bildet das Chloraldehyd Salmiak und Chloracetamid = $C^4H^2Cl^3NO^2$. Mit Phosphorwasserstoff entsteht eine analoge Verbindung. Bereitet man sich ein Gemenge von 50 Thln. einfach Schwefelkalium, 16 Thln. Ueberchloräther und 200 Thln. Alkohol, so erhält man neben Schwefel und Chlorkalium eine ölige, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Kochen mit Kali und Salpetersäure eine farblose, angenehm nach *Spiraea*-Blumen riechende, süsslich schmeckende, bei 210° siedende Flüssigkeit von 1,651 spec. Gew. abscheiden lässt, die sogenannte **Chloroxéthase** = C^4Cl^3O. Wird diese mit wässerigem Chlorgas im Sonnenlichte behandelt, so geht sie in Chloressigsäure über. Beim Behandeln mit trockenem Chlorgas bildet sich wieder Ueberchloräther. Setzt man die Chloroxéthase unter Mitwirkung des Sonnenlichtes der Einwirkung von Bromdampf aus, so erhält man farblose, geruchlose, bei 96° schmelzende Krystalle von **Ueberchlorbromäther** = $C^4Cl^3Br^2, O$. Werden diese auf 180° erhitzt, so zerfallen sie jedoch wieder in Brom und in Chloroxéthase. Die Hauptproducte, welche bei der Einwirkung des Chlors auf den Aether entstehen sind somit:

Aethylchloroxyd = C^4H^4Cl, O
Aethylbichloroxyd . . . = $C^4H^3Cl^2, O$
Aethylpentchloroxyd . . = C^4Cl^5, O.

Vielleicht bilden sich auch als noch weniger bestimmt isolirte Zwischenproducte:

Aethyltrichloroxyd . . . = $C^4H^2Cl^3, O$ und
Aethyltetrachloroxyd . . = C^4HCl^4, O.

Diese Producte können alle als wirkliche Substitute des Aethyloxydes betrachtet werden; dennoch ist dieses nicht wahrscheinlich. Das Chlor scheint nämlich auf

den Aether ganz analog dem Sauerstoff einzuwirken, dem Radical Aethyl (C^4H^5) desselben zunächst 2 Aeq. Wasserstoff zu entziehen und daraus das Radical Acetyl (C^4H^3) abzuscheiden oder den Wasserstoff desselben weiter zu substituiren. Die genannten Producte sind hiernach keine Aethyl, sondern Acetylverbindungen, welche Annahme besonders dadurch gerechtfertigt wird, dass sie leicht beim Behandeln mit Wasser in Chloressigsäure (s. S. 166) übergeführt werden können.

Behandelt man Aether mit Eisensesquichlorid unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, so findet eine Zersetzung statt, es entweichen Chlorwasserstoffgas und Chloräthyl (s. dieses), und es bilden sich mehrere andere, noch nicht näher bekannte Producte.

Bringt man Aether mit Brom zusammen, so bilden sich Bromäthyl (s. dieses), Bromal (s. dieses), Ameisensäure, Bromwasserstoff und mehrere andere Producte. Jod scheint ähnlich zu wirken.

Leitet man Chlorwasserstoffgas in Aether, so bilden sich unter starker Erhitzung, Wasser und Chloräthyl (s. dieses).

2*b*. Aethyloxydsalze.

Die Aethyloxydsalze bilden sich auf dieselbe Weise aus dem Alkohol, wie die Methyloxydsalze aus dem Holzgeist (s. S. 551). In einigen seltenen Fällen entstehen sie auch durch directe Einwirkung von Säuren auf den reinen Aether.

1. Aether oder Alkohol und Schwefelsäure:

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether oder Alkohol ist ausserordentlich verschieden, je nachdem man die wasserfreie Schwefelsäure oder das Schwefelsäurehydrat im reinen oder verdünnten Zustande, in grösserer oder geringerer Menge hierzu anwendet. Es lassen sich besonders folgende Hauptproducte unterscheiden:

a) **Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd** = C^4H^5O, SO^3 (Schwefelsäureäther). Leitet man nach *Wetherill* die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu reinem, durch eine Kältemischung abgekühltem Aether, so entsteht eine syrupdicke Flüssigkeit, aus welcher Aether das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd auszieht, welches beim Verdampfen unter der Luftpumpe als farblose oder gelblich gefärbte, ölige, auf Papier vorübergehende Fettflecke erzeugende, scharf schmeckende, pfeffermünzölähnlich riechende, und bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäuregas-Strome ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit von 1,12 spec. Gew. zurückbleibt. Durch Wasser wird es zu wenigstens drei Säuren, die mit Baryt lösliche Salze geben (s. unten), zersetzt. Salpetersäure verwandelt es in salpetrigsaures Aethyloxyd.

Lässt man trockenes Ammoniakgas auf neutrales schwefelsaures Aethyloxyd einwirken, löst die gebildete Flüssigkeit in Wasser oder Alkohol auf, so erhält man beim Verdunsten der Lösung blättrige, an der Luft zerfliessliche, bei 100° schmelzende Krystalle von **äthaminsaurem Ammoniak** = $H^3N, C^{16}H^{23}NO^4 + 4SO^3$. Die reine **Aethaminsäure** ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Sie bildet leicht lösliche, zerfliessliche Salze. Wird ihre Lösung erhitzt, so zerfällt sie zu freier Schwefelsäure, Aethylamin (s. dieses) und mehreren anderen Producten.

b) **Zweifach schwefelsaures Aethyloxyd, Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure** = $C^4H^5O, 2SO^3, HO$. Diese bildet sich, wenn man 2 Thle. Alkohol unter Vermeidung zu starker Erwärmung, allmälig mit 3 Thln. Schwefelsäurehydrat vermischt, das Gemenge mit dem 6—8fachen Gewichte Wasser verdünnt und zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt sättigt. Die filtrirte Lösung des gebildeten ätherschwefelsau-

ren Barytes wird etwas concentrirt, aus derselben durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aller Baryt gefällt und die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung der Aetherschwefelsäure unter der Luftpumpe eingedampft. Die Aetherschwefelsäure ist eine ölige, dickflüssige, farblose, scharf sauer schmeckende, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit. Mit den Metalloxyden vereinigt sie sich leicht zu in Wasser löslichen, krystallisirbaren, neutralen Salzen. Besonders leicht krystallisirt der ätherschwefelsaure Baryt $= BaO, C^4H^5O, 2SO^3 + 2aq.$ in grossen, farblosen, wasserhellen, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslichen Krystallen, welche luftbeständig sind, jedoch bei oftmaligem Umkrystallisiren eine Umwandlung erleiden. Das ätherschwefelsaure Bleioxyd $= PbO, C^4H^5O, 2SO^3 + 2aq.$ erscheint ebenfalls in grossen, wasserhellen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, doch sehr unbeständigen Krystallen. Das ätherschwefelsaure Silberoxyd $= AgO, C^4H^5O, 2SO^3 + 2aq.$ bildet kleine, in Wasser und Alkohol lösliche, glänzende Krystallschuppen. Das ätherschwefelsaure Kali $= KO, C^4H^5O, 2SO^3$ krystallisirt in grossen, farblosen, wasserhellen, süsslich-salzig schmeckenden, luftbeständigen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether nicht löslichen Tafeln. Das ätherschwefelsaure Ammoniak $= H^3N\widehat{HO}, C^4H^5O, 2SO^3$ ist schwer in deutlichen Krystallen zu erhalten, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Aetherschwefelsäure ist sehr unbeständig und zerfällt in ihrer verdünnten wässerigen Lösung schon bei längerem Aufbewahren oder schneller beim Erwärmen zu Schwefelsäure und Alkohol. Die concentrirte Lösung derselben zersetzt sich beim Erwärmen auf 120—140° zu Schwefelsäurehydrat und Aether (s. Theorie der Aetherbildung, S. 577). Bei noch stärkerem Erhitzen entsteht gewöhnlich zugleich noch das sogenannte Weinöl (s. unten). Die ätherschwefelsauren Salze verändern sich allmälig schon bei längerem Aufbewahren und nehmen den eigenthümlichen Weinölgeruch an. In der Wärme verlieren sie zunächst ihr Krystallwasser, an der Luft erhitzt entzünden sie sich und verbrennen mit Flamme. Bei der trockenen Destillation entwickeln sie Kohlensäure, Elaylgas, schweflige Säure, es destillirt Weinöl (s. unten) und zurück bleibt ein Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Salze.

c) **Elaylschwefelsäure, Aetherinschwefelsäure** $= C^4H^4, 4SO^3$. Diese entsteht nach *Magnus*, wenn man wasserfreie Schwefelsäure allmälig auf absoluten Alkohol einwirken lässt (vergl. Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Elaylgas, S. 520). Sie erscheint als eine weisse Krystallmasse, welche ausserordentlich schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und sich mit Wasser zu zwei neuen eigenthümlichen Säuren zersetzt, zu:

Isäthionsäure $= C^4H^5O, 2SO^3, HO = HO, C^4H^5O^2, S^2O^5$, welche mit der Aetherschwefelsäure gleiche Zusammensetzung besitzt, sich jedoch von dieser auf das Bestimmteste dadurch unterscheidet, dass sie sich beim Kochen nicht zersetzt und dass man aus ihr weder Alkohol noch Aether abscheiden kann; daher ist es sehr wahrscheinlich, dass sie eine Verbindung von $C^4H^5O^2$ mit Unterschwefelsäure (S^2O^5) ist. Im reinen Zustande erhält man sie, wenn man die Elaylschwefelsäure in Wasser löst (wobei zuerst Aethionsäure entsteht, s. unten), die Lösung zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Baryt sättigt, filtrirt und durch Verdampfen derselben zuerst den isäthionsauren Baryt darstellt, aus welchem durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, der Baryt gefällt und die Isäthionsäure im freien Zustande erhalten wird. Auch beim Behandeln des neutralen schwefelsauren Aethyloxydes mit Wasser, sowie beim Lösen der Säure, die durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Elaylgas (s. S. 520) entsteht, in Wasser, wird neben anderen Producten die Isäthionsäure abgeschieden. Im concentrirtesten Zustande ist sie eine saure farblose Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung gekocht werden kann, sich mit den Metalloxyden leicht zu schön krystallisirenden, in Wasser leicht, in Alkohol

ebenfalls, doch schwieriger löslichen, sehr beständigen Salzen vereinigt. Werden ihre Salze mit Kalihydrat erhitzt, so entweicht Wasserstoffgas und es bildet sich schwefelsaures und schwefligsaures Kali. Der **isäthionsaure Baryt** = BaO, $C^4H^5O^2, S^2O^5$ krystallisirt in grossen, wasserhellen, luftbeständigen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Krystallen, welche sich ohne Zersetzung bis auf 300° erhitzen lassen.

Aethionsäure = $C^4H^5O, 4SO^3, 2HO = 2HO, C^4H^5O^2, S^2O^5 + 2SO^3$. Die Aethionsäure entsteht, wenn man die Elaylschwefelsäure in der Kälte mit Wasser in Berührung bringt. Sie ist nur in ihrer wässerigen Lösung oder in Verbindung mit Basen bekannt und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass wenn man ihre wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, sie sogleich in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Näher bekannt ist nur ihr Barytsalz, der **äthionsaure Baryt** = $2BaO, C^4H^5O, 4SO^3$, welcher erhalten wird, wenn man die Elaylschwefelsäure durch kaltes Wasser zersetzt, die Lösung bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt sättigt und das gebildete Salz durch Zusatz von Alkohol ausfällt. Er braucht zu seiner Lösung 10 Thle. Wasser, ist krystallinisch und zersetzt sich, wenn seine wässerige Lösung gekocht wird.

d) **Althionsäure** = C^4H^5O, S^2O^5 (?). Erhitzt man Alkohol oder Aether so lange mit überschüssiger Schwefelsäure, bis sich anfängt Elaylgas (s. S. 517) zu entwickeln, so soll sich im Rückstande eine Säure befinden, welche *Regnault* Althionsäure genannt hat und welche sich dadurch auszeichnet, dass sie mit den Metalloxyden keine leicht krystallisirbaren, sondern meist zerfliessliche, sehr schwer krystallisirende, in Wasser ausserordentlich leicht auflösliche Salze bildet.

e) **Methionsäure** = $C^2H^3O, 2SO^3, HO = HO, C^2H^3O^2, S^2O^5$. Die Methionsäure entsteht bei der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Aethyloxydes (s. S. 581) durch Wasser neben Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure. Ausserdem bildet sie sich, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in der Wärme auf Aether einwirken lässt. Bis jetzt ist nur der methionsaure Baryt = BaO, $C^2H^3O^2, S^2O^5$ als krystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Salz beschrieben worden.

f) **Weinöl.** Unter diesem Namen versteht man verschiedene Producte, welche sich theils bei der Einwirkung des Schwefelsäurehydrates auf Aether oder Alkohol in höherer Temperatur, z. B. als Nebenproduct bei der Aether- oder Elaylgasbereitung, theils bei der Destillation der Aetherschwefelsäure oder der ätherschwefelsauren Salze bilden.

Das **schwere Weinöl, ätherschwefelsaure Aetherol** = $C^4H^4, C^4H^5O, 2SO^3$ wird entweder durch Destillation von 1 Thl. Alkohol mit $2^1/_2$ Thln. Schwefelsäurehydrat oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen trockenen ätherschwefelsauren Kalis oder Bleioxydes mit Aetzkalk erhalten. Das hierbei gewonnene Destillat enthält schweres Weinöl, mit Aether oder Alkohol verunreinigt; es wird zur Reinigung mehrmals mit reinem Wasser geschüttelt und dann unter die Luftpumpe über Schwefelsäure und Kali gebracht. Im reinen Zustande erscheint es als eine schwere, dickflüssige, farblose oder grünlich gefärbte, sehr angenehm aromatisch riechende, scharf und kühlend schmeckende, ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, ölige Flüssigkeit von 1,135 spec. Gew.

Erwärmt man das schwere Weinöl mit Wasser, so zersetzt es sich vollständig in Aetherschwefelsäure, welche sich im Wasser auflöst und in sogenanntes **leichtes Weinöl**, welches nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht und nach *Liebig* durch starke Kälte in zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe

getrennt werden kann, in das **Aetherin** = $C^{16}H^{16}$ (?), welches sich in der Kälte aus dem leichten Weinöl in langen, lebhaft glänzenden, farblosen, beim Erwärmen aromatisch riechenden, geschmacklosen, zwischen den Zähnen knirschenden, bei 110° schmelzenden, bei 260° ohne Zersetzung flüchtigen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen von 0,98 spec. Gew. ausscheidet, und in das **Aetherol** = $C^x H^x$, welches eine gelbliche, aromatisch riechende, auf Papier Fettflecke erzeugende, bei 280° siedende, erst bei —35° erstarrende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 0,921 spec. Gew. darstellt.

Wird das schwere Weinöl mit Kalium erwärmt, so bilden sich Schwefelkalium, schwefelsaures Kali und andere noch nicht bekannte Producte.

Das **süsse Weinöl**, *Oleum vini* = $C^{20}H^{15}$ oder $C^{20}H^{16}$ *(Regnault)* bildet sich besonders bei der Aetherbereitung in etwas zu hoher Temperatur und ist im rohen Aether enthalten. Es ist eine ölige, angenehm riechende, auf Wasser schwimmende, bei 285° siedende, in Aether und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die jedoch noch genauer untersucht werden muss.

g) **Thiomelansäure** = (?). Wenn man 1 Thl. absoluten Alkohol mit 8—10 Thln. Schwefelsäurehydrat einige Zeit auf 180° erhitzt, so entweicht Elaylgas und es bleibt eine amorphe, schwarze, schwammige, in Wasser gänzlich unlösliche, schwach sauer reagirende, schwefel- oder schwefelsäurehaltige Masse zurück, die sogenannte Thiomelansäure. Diese giebt mit den Basen unlösliche, schwarz gefärbte Salze.

h) Dass der Alkohol durch den Einfluss von Schwefelsäure unter gewissen Verhältnissen nur zu Aether und Wasser zersetzt wird, ist oben S. 577 erwähnt worden. Ebenso wurde schon S. 517 mitgetheilt, dass beim Erwärmen von 1 Thl. Alkohol mit wenigstens 4 Thln. Schwefelsäure, der Alkohol zu Elaylgas und Wasser zersetzt werden kann.

2. Alkohol und schweflige Säure:

Wenn man reinen Alkohol mit halb Chlorschwefel (S^2Cl) in Berührung bringt und das Gemenge erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoffgas und es destillirt **schwefligsaures Aethyloxyd** = C^4H^5O, SO^2, während zugleich Schwefel ausgeschieden wird. Das schwefligsaure Aethyloxyd ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich ätherartig riechende, erst erfrischend hintennach brennend schmeckende, bei 160° siedende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 1,085 spec. Gew. Mit feuchter Luft in Berührung, zerfällt es allmälig zu schwefliger Säure und Alkohol.

3. Alkohol und Salpetersäure oder salpetrige Säure:

Mischt man 1 Vol. ganz reine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit 2 Vol. Alkohol von 0,85 spec. Gew., setzt zu dem Gemenge 1—2 Procent salpetersauren Harnstoff (wodurch die Bildung des salpetrigsauren Aethyloxydes vermieden wird, s. unten) und destillirt bei möglichst gelinder Wärme, bis ungefähr $^7/_8$ des ganzen Gemenges (welches das Gewicht von 150 Grammen nicht übersteigen darf) übergegangen sind, so erhält man als Destillat ein Gemenge von Alkohol mit **salpetersaurem Aethyloxyd** = C^4H^5O, NO^5. Das letztere wird durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mehrmals mit Wasser geschüttelt und durch Chlorcalcium entwässert. Es erscheint als wasserhelle, farblose, angenehm ätherisch riechende, zuckersüss hintennach bitter schmeckende, in Wasser nicht, in Alkohol

in jedem Verhältnisse lösliche, bei 85° siedende Flüssigkeit von 1,112 spec. Gew.

Wird das salpetersaure Aethyloxyd rasch über seinen Siedepunkt erhitzt, so zersetzt es sich plötzlich mit heftiger Explosion. Chlor, Brom, Jod, Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es unter stürmischer Einwirkung. Lässt man Schwefelwasserstoffgas auf salpetersaures Aethyloxyd, welches mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol versetzt ist, einwirken, so erwärmt sich die Flüssigkeit auf 35—40°, wird dunkler und beim Erhitzen derselben destilliren Ammoniak und Mercaptan (s. unten), während im Rückstand nur Spuren von salpetersaurem Ammoniak sind. Eine weingeistige Kalilösung zersetzt das salpetersaure Aethyloxyd rasch zu Alkohol und salpetersaurem Kali.

Leitet man das Gas der salpetrigen Säure (durch Erwärmen von 1 Thl. Stärke mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. dargestellt) in kalt gehaltenen Alkohol, so wird der letztere augenblicklich zersetzt und es entsteht das **salpetrigsaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O,NO^3$. Dasselbe bildet sich auch neben Kohlensäure, Stickoxyd und Stickoxydulgas, Aldehyd, Oxalsäure und Essigäther, wenn man gleiche Theile von Alkohol und Salpetersäure (ohne Zusatz von salpetersaurem Harnstoff) auf einander einwirken lässt. Sehr rein erhält man es, ohne Einwirkung äusserer Wärme, wenn man eine Mischung von starkem Weingeist und Salpetersäure mit Eisenspähnen in Berührung bringt und die sich hierbei entwickelnden Dämpfe der Verbindung in kühl gehaltenen Flaschen auffängt und condensirt. Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd ist eine gewöhnlich blassgelb gefärbte, leicht bewegliche, sehr angenehm nach Aepfeln riechende, süsslich brennend schmeckende, leicht entzündliche, mit heller weisser Flamme verbrennende, schon bei 16—20° siedende, auch bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter starker Kälteerzeugung verdampfende, in Wasser wenig, mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von 0,886 spec. Gew. Als *Spiritus nitri dulcis* ist eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyloxyd in Alkohol officinell, welche man durch Destillation von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure mit 6—8 Thln. Alkohol und Entsäuern des Destillates durch Rectification über gebrannter Magnesia darstellen soll. Dieses Präparat soll ein spec. Gew. = 0,82—0,825 besitzen.

Leitet man die Dämpfe des salpetrigsauren Aethyloxydes durch glühende Glasröhren, so entweichen brennbare Kohlenwasserstoffe, Stickoxydgas, Stickstoffgas, Cyanwasserstoff-Ammoniak u. s. w. Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist sehr unbeständig und nimmt, selbst in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, sehr bald eine saure Reaction an. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wird es rasch zersetzt, es scheidet sich Schwefel aus und es bilden sich Alkohol und Ammoniak. Durch Kalihydrat wird es bei gewöhnlicher Temperatur schwierig (nach *Mohr* gar nicht) in salpetrigsaures Kali und Alkohol zersetzt. Schneller wirkt eine alkoholische Kalilösung.

4. Alkohol oder Aether und Phosphorsäure:

Vermengt man gleiche Gewichtstheile Alkohol oder Aether und wasserfreie oder syrupdicke wasserhaltige Phosphorsäure mit einander, verdünnt das Gemenge mit der 7—8fachen Menge Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd und dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, so erhält man die Barytsalze oder Bleisalze zweier verschiedener Verbindungen von Phosphorsäure mit Aethyloxyd.

Zuerst krystallisirt ätherphosphorsaure Baryterde $= 2BaO,C^4H^5O + PO^5 + 12aq.$ in farblosen, in Wasser schwer löslichen, an der Luft verwitternden, sechsseitigen Tafeln; oder ätherphos-

phorsaures Bleioxyd $= 2PbO, C^4H^5O + PO^5$ als in Wasser sehr schwer lösliches Salz heraus. Versetzt man diese Salze vorsichtig mit Schwefelsäure, so werden dadurch Baryt oder Bleioxyd gefällt und in der Lösung bleibt die **Aetherphosphorsäure** $= 2HO, C^4H^5O + PO^5$, welche beim Verdampfen unter der Luftpumpe gewöhnlich als syrupdicke, sauer und beissend schmeckende Flüssigkeit, selten in kleinen glänzenden Krystallen erhalten wird. Sie ist sehr beständig, zerfällt nur bei langem Kochen mit Wasser zu Alkohol und Phosphorsäure, zersetzt sich bei der trockenen Destillation zu Aether, Alkohol, Elaylgas und Spuren von Weinöl, während ein Gemenge von Kohle und Phosphorsäure zurückbleibt. Mit den Basen vereinigt sie sich, indem sie 2 Aeq. derselben aufnimmt, zu beständigen in Wasser löslichen Salzen.

Aus der Mutterlauge, aus welcher die ätherphosphorsauren Salze herauskrystallisirt sind, erhält man bei weiterem Verdampfen biätherphosphorsaure Baryterde $= BaO, 2(C^4H^5O) + PO^5$ oder biätherphosphorsaures Bleioxyd $= PbO, 2(C^4H^5O) + PO^5$. Das letztere Salz krystallisirt wasserfrei in seidenglänzenden Nadeln oder theïnähnlichen Krystallfasern, schmilzt bei 180°, ist in Wasser und wässerigem Alkohol sehr leicht löslich, besonders bei 40°. Zersetzt man seine Lösung durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das gebildete Schwefelblei ab und verdampft die Flüssigkeit unter der Luftpumpe, so erhält man die von *Vögeli* entdeckte **Biätherphosphorsäure** $= HO, 2(C^4H^5O) + PO^5$ als nicht krystallisirbaren, sich leicht zersetzenden Syrup. Die Salze dieser Säure sind in Wasser sehr leicht, ebenso auch in verdünntem Alkohol löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzen sie sich und entwickeln (besonders das biätherphosphorsaure Bleioxyd) Dämpfe des reinen **phosphorsauren Aethyloxydes** $= 3(C^4H^5O) + PO^5$, welche sich zu einer angenehm ätherisch riechenden, wasserhellen, bei 142° siedenden Flüssigkeit condensiren. Dieselbe Verbindung bildet sich auch neben den andern Verbindungen bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf reinen Alkohol.

5. Alkohol und Phosphortrichlorid (PCl^3):

Setzt man zu gut abgekühltem 85procentigem Alkohol nach *Wurtz* tropfenweise dreifach Chlorphosphor hinzu, so bilden sich Chlorwasserstoff, Chloräthyl und **ätherphosphorige Säure**, welche unter der Luftpumpe concentrirt als syrupdicke, saure Flüssigkeit erscheint. Mit den Metalloxyden bildet sie in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze, welche beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zu Alkohol und phosphorigsaurem Salze zerfallen. Das ätherphosphorigsaure Bleioxyd $= PbO, HO, C^4H^5O + PO^3$ krystallisirt in schönen, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht löslichen, fettig anzufühlenden Blättchen. Der ätherphosphorigsaure Baryt $= BaO, HO, C^4H^5O + PO^3$ ist eine weisse, zerfliessliche, nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Salzmasse.

6. Alkohol und Phosphorsulfochlorid (PS^2Cl^3):

Bringt man Phosphorsulfochlorid zu Alkohol, so bildet sich nach *Cloez* die der Aetherphosphorsäure entsprechende **Aetherschwefel-**

phosphorsäure = $2HO, C^4H^5O + PS^2O^3$, welche 2 Aeq. Metalloxyd sättigt und damit krystallisirbare Salze bildet.

7. Alkohol und Ueberchlorsäure (ClO^7):

Destillirt man ein inniges Gemenge von ätherschwefelsaurem Baryt und überchlorsaurem Baryt vorsichtig bei 170°, so erhält man das **überchlorsaure Aethyloxyd** = C^4H^5O, ClO^7 als farblose, wasserhelle, in Wasser untersinkende, angenehm riechende, süss später beissend schmeckende Flüssigkeit, welche aber ausserordentlich gefährlich ist, da sie bei plötzlichem Erhitzen oder bei der geringsten Erschütterung, oft selbst freiwillig, sogleich mit fürchterlicher Gewalt explodirt.

8. Alkohol und Borsäure:

Mengt man nach *Ebelmann* geschmolzene fein gepulverte Borsäure mit dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols, wobei eine bedeutende Menge von Wärme frei wird, und destillirt man das Gemenge bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist, so bleibt ein Rückstand, aus welchem durch Aether, **borsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, 2BO^3$ ausgezogen wird. Dieses bleibt beim Verdampfen der ätherischen Lösung und allmäligem Erhitzen des Rückstandes auf 200° rein, als durchsichtige, etwas weiche, glasartige, schwach brennend schmeckende, auf die Haut gebracht ein eigenthümliches Brennen bewirkende, bei 40—50° weich und zähflüssig werdende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Masse zurück. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich; destillirt man seine weingeistige Lösung, so brennt der übergehende Weingeist, der etwas Borsäure enthält, mit grüner Flamme. In feuchter Luft verwandelt sich das borsaure Aethyloxyd allmälig in ein weisses Pulver und zersetzt sich. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich schon bei 300° zu Elaylgas und Borsäurehydrat.

9. Alkohol und Kieselsäure:

Setzt man absoluten Alkohol allmälig zu Chlorsilicium ($SiCl^2$), so erhitzt sich die Masse und entwickelt Chlorwasserstoffgas; destillirt man das Gemenge, so gehen zuerst Chloräthyl und Alkohol, später (bei 160—170°) **basisch kieselsaures Aethyloxyd** = $2(C^4H^5O), SiO^2$ als wasserhelle, leicht bewegliche, ätherisch durchdringend riechende, pfefferartig brennend schmeckende, leicht entzündliche, mit weisser Flamme brennende, neutrale, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, in Wasser nicht lösliche, bei 162° siedende Flüssigkeit von 0,933 spec. Gew. über. Dieses Salz wird von Wasser langsam, von weingeistiger Kalilösung rasch unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt.

Lässt man auf Alkohol, welcher mit 1 Aeq. Wasser verdünnt worden ist, allmälig Chlorsilicium einwirken und destillirt, so steigt der Siedepunkt rasch auf 350° und es geht **einfach kieselsaures Aethyloxyd** = C^4H^5O, SiO^2 als farblose, schwerer flüssige, schwach riechende und schmeckende, entzündliche, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlösliche, bei 350° siedende Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew. über. In dem Rückstande, von welchem das neutrale Salz abdestillirt worden, befindet sich das **zweifach kieselsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, 2SiO^2$, eine farblose, feste, glasartige, luft-

beständige, bei 100° weich werdende Verbindung, welche in der Hitze zu Kieselsäure und zu neutralem kieselsaurem Aethyloxyd zerfällt. In Alkohol und Aether ist sie leicht auflöslich.

10. Alkohol und Kohlensäure:

Alkohol und Kohlensäure wirken nicht unmittelbar auf einander ein; dennoch lassen sich auf Umwegen mehrere Verbindungen von Aethyloxyd und Kohlensäure darstellen.

Lässt man auf oxalsaures Aethyloxyd (s. dieses) so lange Kalium oder Natrium einwirken, bis keine Entwicklung von Kohlenoxydgas mehr stattfindet, so scheidet sich beim Behandeln der gebildeten Masse mit Wasser das **neutrale kohlensaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, CO^2$ als farblose, leicht bewegliche, brennend gewürzhaft schmeckende, bei 160° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, leicht entzündliche, mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit aus. Dasselbe bildet sich nach *Chancel* auch, wenn man ein inniges Gemenge von ätherkohlensaurem Kali (s. dieses) und ätherschwefelsaurem Kali (s. S. 582) der Destillation unterwirft.

Behandelt man das kohlensaure Aethyloxyd mit Alkalien, so zerfällt es zu kohlensaurem Kali und Alkohol. Leitet man Chlorgas in das kohlensaure Aethyloxyd, so bildet sich zunächst das **kohlensaure Aethylbichloroxyd** $= C^4H^3Cl^2, O + CO^2$ als farblose, in Wasser untersinkende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit von mildem Geschmack. Unterstützt man aber die Einwirkung des Chlorgases durch das Sonnenlicht, so entsteht der sogenannte **Ueberchlorkohlensäureäther, kohlensaures Aethylpentchloroxyd** $= C^4Cl^5O + CO^2$ als feste, in schneeweissen Nadeln krystallisirende Substanz. Bringt man das kohlensaure Aethyloxyd in einer verschlossenen Flasche mit dem gleichen Volumen Ammoniak zusammen und verdampft die erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume, so erhält man das **Urethan, Aethercarboamid** $= C^4H^5H^2N + 2CO^2$ in grossen, regelmässigen, weissen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen, beim Erwärmen erst schmelzenden und gegen 180° ohne Zersetzung sublimirenden Krystallen. Das Urethan entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf das oxychlorkohlensaure Aethyloxyd (s. unten) und nach *Wurtz* bildet es sich zugleich mit kohlensaurem Aethyloxyd, wenn man Chlorcyangas in Alkohol leitet.

Löst man ganz reines Kalihydrat in absolutem Alkohol und leitet in die durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung einen Strom von trockenem Kohlensäuregas, so entsteht ein Niederschlag von einfach und zweifach kohlensaurem Kali und aus der Lösung kann durch Zusatz von wenig Aether **ätherkohlensaures Kali** $= KO, C^4H^5O, 2CO^2$ in lebhaft glänzenden, weissen Blättchen gefällt werden.

Dieses Salz ist aber ausserordentlich unbeständig; durch Wasser und wässerigen Alkohol wird es augenblicklich zu Alkohol und zweifach kohlensaurem Kali zerlegt und auch beim Erwärmen zerfällt es rasch. Wird es mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt, so liefert es einfach kohlensaures Aethyloxyd (s. oben). Erwärmt man ein Gemenge von ätherkohlensaurem Kali und methyloxydschwefelsaurem Kali gelinde, so destillirt **kohlensaures Aethyloxyd-Methyloxyd** $= C^4H^5O, C^2H^3O + 2CO^2$ als farblose Flüssigkeit.

11. Alkohol und Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas = COCl):

Bringt man absoluten Alkohol mit Phosgengas in Berührung, so scheidet sich das **oxychlorkohlensaure Aethyloxyd** $= HO(C^4H^5O, CO^2) + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$ als farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende, mit grüner Flamme brennende, bei 94° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche Verbindung aus.

Durch Erwärmen mit **Wasser** wird das oxychlorkohlensaure Aethyloxyd zersetzt. Durch **Ammoniak** wird es in **Salmiak** und **Urethan** (s. oben) verwandelt.

12. **Alkohol und Sulfokohlensäure** (Schwefelkohlenstoff $= CS^2$):

Setzt man zu einer Auflösung von 1 Thl. Schwefelkohlenstoff in 20 Thln. wasserfreiem Alkohol allmälig und unter fortwährendem Umrühren, so lange fein gepulvertes Kalihydrat, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nur noch schwach getrübt wird, filtrirt die Lösung und kühlt in einem verschlossenen Gefässe durch Eis ab, so scheidet sich **äthersulfokohlensaures** oder **xanthogensaures Kali** $= KO(C^4H^5O, CS^2) + CS^2$ in glänzenden, weissen, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Prismen aus, welche sich an der Luft langsam zersetzen.

Erhitzt man die wässerige Lösung des xanthogensauren Kalis zum Sieden, so entweichen Alkohol, Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoff. Destillirt man das Salz mit Kalihydrat, so geht Mercaptan (s. unten) über. Bei der trockenen Destillation giebt das xanthogensaure Kali eine grosse Menge theils gasförmiger, theils flüssiger Producte, während ein Gemenge von Schwefelkalium, schwefligsaurem Kali und Kohle zurückbleibt. Die gasförmigen Producte sind: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas und **Xanthingas** $= C^2H O^2S^2$, ein ausserordentlich übel riechendes, mit blauer Flamme brennendes Gas. Die flüssigen Producte sind: Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, **Xanthurin** $= C^4H^5OS + C^4H^3O^3$, eine eigenthümlich nicht unangenehm riechende, bei 140° siedende, farblose Flüssigkeit und **Xanthil** $= C^4H^5O^3$, eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. Uebergiesst man das xanthogensaure Kali sorgfältig mit verdünnter Salzsäure, so fällt die freie **Aethersulfokohlensäure, Xanthogensäure** $= HO, C^4H^5O, 2(CS^2)$, als ölige, eigenthümlich riechende, scharf sauer und bitter schmeckende, sehr leicht entzündliche, farblose Flüssigkeit nieder, welche jedoch schon bei 24° in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt. Destillirt man nach *Chancel* ein inniges Gemenge von xanthogensaurem Kali mit methylätherschwefelsaurem Kali, so erhält man **xanthogensaures Aethyloxyd-Methyloxyd** $= C^4H^5O, C^2H^3O + 2CS^2$ als blassgelbe, süss schmeckende, aromatisch riechende, bei 179° siedende, leicht entzündliche, mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit von 1,123 spec. Gew., welche sich mit Ammoniak zu Methylmercaptan und Xanthogenamid (s. unten) zersetzt.

Wird nach *Debus* xanthogensaures Kali oder besser xanthogensaures Bleioxyd ($PbO, C^4H^5O, 2CS^2$). — welches man leicht darstellen kann, wenn man zu einer Auflösung von Kali in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat setzt und das Gemenge 6—8 Stunden sich selbst überlässt, wobei sich das Salz in grossen, wasserhellen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Krystallen ausscheidet, — in Alkohol vertheilt und hierzu allmälig so viel Jod hinzugesetzt, bis sich die Flüssigkeit dauernd braun färbt, so scheidet sich beim Verdünnen derselben mit dem gleichen Volumen Wasser, nach 10—12 Stunden bei etwa 12° eine Verbindung $= C^4H^5O^2 + 2CS^2$, das **Aethylbioxysulfocarbonat**, in concentrisch gruppirten, weissen, tafelförmigen, dem Senf ähnlich schmeckenden, bei 28° zu einem eigenthümlich riechenden, langsam erstarrenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden Oele schmelzenden Prismen aus. Dieselbe Substanz bildet sich auch, wenn man eine alkoholische Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt und zu der Lösung Chlorgas leitet. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Aethylbioxysulfocarbonat mit Ammoniakgas, so scheidet sich Schwefel aus und beim Verdampfen der Flüssigkeit unter der Luftpumpe erhält man ein Gemenge von glänzenden, an der Luft sich zersetzenden Krystallen von **xanthogensaurem Ammoniak** $= H^3N, \widehat{HO}, C^4H\ O, 2CS^2$ und einem öligen Körper, der durch Aether ausgezogen wird und beim Verdampfen der ätherischen Lösung in Krystallen zurückbleibt, welche **Xanthogenamid** $= C^6H^7NS^2O^2$ sind. Das Xanthogenamid krystallisirt in monoklinometrischen, farblosen, grossen, bei 36° schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen, neutralen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Pyramiden. Durch salpetrige Säure wird es zersetzt und es bildet sich nach *Debus* **oxysulfocyansaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^2N, SO$, eine in weissen, dünnen, neutralen, bei 100° schmelzenden, in höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt sublimirenden Prismen krystallisirende Verbindung. — Wird das Aethylbioxysulfocarbonat der trockenen Destillation unterworfen, so beginnt es sich bei 130° zu

zersetzen; es entweicht viel Kohlenoxydgas, etwas Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure, es destillirt eine Flüssigkeit über und Schwefel bleibt zurück. Unterwirft man die erhaltene Flüssigkeit einer fractionirten Destillation, so erhält man bei 50° erst nur Schwefelkohlenstoff, bei 175—190° dagegen destillirt 2) **kohlensaures Schwefeläthyl** = C^4H^5S, CO^2, als farblose, angenehm ätherisch riechende, bei 162° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,032 spec. Gew. Wird dieses mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS + HS) zusammengebracht, so bildet sich Mercaptan (s. unten) und **kohlensaures Schwefeläthylkalium** = KS + $C^4H^5S, 2CO^2$ und dieses giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen weissen, bald gelb werdenden Niederschlag, der aus zwei verschiedenen Substanzen, aus **kohlensaurem Schwefeläthylkupfer mit Kupfersemisulfid** = $3(CuS + C^4H^5S, 2CO^2) + Cu^2S$ und aus zweifach kohlensaurem Schwefeläthyl mit zweifach kohlensaurem zweifach Schwefeläthyl = $C^4H^5S^2, 2CO^2 + C^4H^5S, 2CO^2$ besteht. Bei 200 — 210° destillirt 3) **Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff** oder **neutrales sulfokohlensaures Aethyloxyd** = C^4H^5O, CS^2 als fast farblose, ölige, würzig riechende, süsslich schmeckende, bei 200° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. Dieselbe Verbindung lässt sich nach *Debus* leicht durch Zusatz von Chloräthyl zu einer alkoholischen Lösung von xanthogensaurem Kali und Verdünnen des mehrere Tage sich selbst überlassenen Gemenges mit dem doppelten Volumen Wasser darstellen und abscheiden. Versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung des Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoffes mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich kohlensaures Schwefeläthyl-Kalium (KS + $C^4H^5S, 2CO^2$ s. oben) in weissen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln aus Wird die alkoholische Lösung desselben mit etwas Jod versetzt, so scheidet sich **zweifach kohlensaures zweifach Schwefeläthyl** = $C^4H^5S^2 + 2CO^2$ als farbloses Oel ab und leitet man in die ätherische Lösung dieses Körpers trockenes Ammoniakgas, so scheiden sich Krystalle von allophansaurem Aethyloxyd (s. S. 53) aus.

13. Alkohol mit Cyansäure und Cyanursäure:

Destillirt man nach *Wurtz* ein inniges Gemenge von trockenem cyansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man ein Destillat, welches aus cyansaurem und cyanursaurem Aethyloxyd besteht. Das **cyansaure Aethyloxyd** = C^4H^5O, C^2NO kann von dem cyanursauren Aethyloxyd als leichter flüchtige Verbindung abdestillirt werden und wird durch mehrmalige Rectification über Chlorcalcium als farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, auf Wasser schwimmende, bei 60° siedende, in Dampfform die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit gewonnen.

Uebergiesst man das cyansaure Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak, so entsteht eine Lösung, aus welcher beim Verdampfen **Aethyl-Harnstoff** = $C^2H^3(C^4H^5)N^2O^2$ (ist metamer mit dem Dimethylharnstoff (s. S. 554) in grossen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen herauskrystallisirt, welche sich mit Salpetersäure vereinigen lassen.

Lässt man Wasser oder Aethylamin (s. unten) auf cyansaures Aethyloxyd einwirken, so bildet sich der **Diäthyl-Harnstoff** = $C^2H^2 2(C^4H^5)N^2O^2$ = $C^{10}H^{12}N^2O^2$, ein krystallinischer in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper, der mit Salpetersäure eine in abgeplatteten, sauer reagirenden, sehr zerfliesslichen, rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung = $C^{10}H^{12}N^2O^2, \widehat{HO}, NO^5$ bildet.

Lässt man Methylamin (s. S. 562) auf cyansaures Aethyloxyd einwirken, so entsteht der **Methyläthyl-Harnstoff** = $C^2H^2(C^2H^3), (C^4H^5)N^2O^2 = C^8H^{10}N^2O^2$ als krystallinischer sehr zerfliesslicher Körper.

Das **cyanursaure Aethyloxyd** = $3(C^4H^5O) + C^6N^3O^3$ entsteht besonders, wenn man alkalisches cyanursaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt. Es ist eine in schönen, farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 85° schmelzenden, bei 276° ohne Zersetzung destillirenden Krystallen erscheinende Substanz.

14. Alkohol und Oxalsäure:

Destillirt man 1 Thl. Kleesäurehydrat mit 6 Thln. wasserfreiem

Weingeist bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist, setzt dann zu dem Rückstande nochmals 6 Thle. Alkohol hinzu und destillirt wieder bis die Temperatur 160° erreicht hat, so besteht der nun in der Retorte bleibende Rückstand grösstentheils aus **oxalsaurem Aethyloxyd** = C^4H^5O, C^2O^3, welches durch Wasser abgeschieden und zur Reinigung über Bleioxyd destillirt wird. Dasselbe ist eine vollkommen wasserhelle, dickflüssige, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei 184° siedende Flüssigkeit.

Das oxalsaure Aethyloxyd ist sehr unbeständig. Lässt man es einige Zeit mit Wasser in Berührung, so zerfällt es rasch zu Oxalsäurehydrat und Alkohol. Schüttelt man es mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt es sich in Oxamid (s. S. 108). Leitet man trockenes Ammoniakgas in das reine oxalsaure Aethyloxyd, so scheidet sich Oxamid aus und aus der Lösung krystallisirt beim Verdampfen **oxaminsaures Aethyloxyd, Oxamethan** = $C^4H^5O, C^4H^2NO^5$ in farblosen, lebhaft fettglänzenden, bei 100° schmelzenden, bei 220° sublimirenden, beim Kochen mit Wasser zu Alkohol und saurem oxalsaurem Ammoniak zerfallenden, in Alkohol leicht löslichen Blättchen. Setzt man Kalikalk zu oxalsaurem Aethyloxyd, so bilden sich unter Wasserstoffgas-Entwicklung kohlensaures und essigsaures Kali. Setzt man zu einer Lösung von oxalsaurem Aethyloxyd in wasserfreiem Alkohol eine alkoholische Kalilösung, so dass nur die Hälfte der vorhandenen Oxalsäure dadurch gesättigt werden kann, so scheidet sich **ätheroxalsaures Kali** = $KO, C^4H^5O + 2(C^2O^3)$ krystallinisch aus. Wird dieses in wasserhaltigem Alkohol gelöst und das Kali durch Schwefelsäure sorgfältig ausgefällt, so bleibt in der Lösung die **Aetheroxalsäure** = $HO, C^4H^5O, 2(C^2O^3)$. Dampft man jedoch ihre Lösung ein, so zerfällt die Säure zu Oxalsäure und Alkohol. Destillirt man nach *Chancel* ein inniges Gemenge von bei 100° im luftleeren Raume getrocknetem ätheroxalsaurem Kali und methylätherschwefelsaurem Kali in einem Sandbade, so geht **oxalsaures Aethyloxyd-Methyloxyd** = $C^4H^5O, C^2H^3O + 2(C^2O^3)$ als farblose, schwach aromatisch riechende, bei 160—170° ohne Zersetzung siedende, mit heller blaugesäumter Flamme brennende, in siedendem Wasser zu Oxalsäure, Holzgeist und Weingeist zerfallende Flüssigkeit über, aus welcher durch wässeriges Ammoniak sogleich Oxamid gefällt wird.

Bringt man reines Kalium zu oxalsaurem Aethyloxyd, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und es bilden sich unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, kohlensaures Aethyloxyd (s. S. 588), Aethyloxyd-Kali, oxalsaures Kali und wahrscheinlich noch andere Producte. Uebergiesst man dieses durch die Zersetzung mit Kalium erhaltene Gemenge mit Wasser, so bilden sich Weingeist, Kalihydrat, ameisensaures Kali und **nigrinsaures Kali** = $KO, C^{14}H^7O^7$ als schwarze, spröde, amorphe, in Wasser lösliche Masse. Setzt man zu der Lösung des nigrinsauren Kalis, essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein in Wasser unlöslicher, schwarzbrauner Niederschlag von nigrinsaurem Bleioxyd = $PbO, C^{14}H^7O^7$, und zersetzt man dieses Salz durch Schwefelwasserstoff, so kann man die reine **Nigrinsäure** als schwarzes, in Wasser und Aether nicht, in Alkohol leicht lösliches, sauer reagirendes Pulver erhalten. Die Nigrinsäure wird durch Schwefelwasserstoff in eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung übergeführt, welche jedoch an der Luft rasch wieder in Nigrinsäure übergeht.

Bringt man oxalsaures Aethyloxyd mit Chlorgas in Berührung und lässt zugleich das Sonnenlicht mitwirken, so bilden sich nach einigen Tagen farblose, neutrale, geschmacklose, durchsichtige, beim Aufbewahren milchweiss werdende, in Wasser nicht lösliche, bei 144° schmelzende, vierseitige Blättchen von **oxalsaurem Aethylpentchloroxyd, Chloroxaläther** = $C^4Cl^5O + C^2O^3$. Beim Erhitzen zerfällt der Chloroxaläther zu Chloraldehyd (s. S. 580), Kohlenoxyd und Phosgengas. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt er sich zu Chloressigsäure, Ameisensäure, Chloroform, Oxalsäure und Chlorkalium. Lässt man auf gepulverten Chloroxaläther trockenes Ammoniakgas einwirken, so bildet sich **Chloroxalamid, Chloroxamethan** = $C^8H^2Cl^5NO^6$, ein in farblosen, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 143° schmelzenden und ohne Zersetzung sublimirenden, prismatischen Nadeln krystallisirender Körper. Löst man Chloroxalamid in wässerigem Ammoniak, so erhält man beim Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume kleine, weisse, bitter und scharf schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft zerfliessende Krystalle von **chloroxalsaurem Ammoniak** = $H^3N, \widehat{HO}, C^4Cl^5O^7$, und behandelt man dieses Salz mit Alkohol und Schwefelsäure, so erhält man beim

Verdampfen der alkoholischen Lösung kleine, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, auf die Zunge gebracht brennende und einen weissen Fleck erzeugende, überhaupt giftig wirkende Nadeln des sogenannten **Chloroxalsäurehydrates, zweifach oxalsauren Aethylpentchloroxydes** $= HO, C^8Cl^5O^7 = HO, C^4Cl^5O + 2(C^2O^3)$. Wasserfrei erhält man diese Substanz als farblose, ölige Flüssigkeit, wenn man Alkohol mit Chloroxaläther in Berührung bringt.

15. Alkohol und Aconitsäure:

Leitet man durch eine Lösung von Aconitsäure in wasserfreiem Alkohol Chlorwasserstoffgas und vermischt die Masse mit Wasser, so scheidet sich **aconitsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O + C^4HO^3$ als farblose, nach Calmus riechende, höchst bitter schmeckende, bei 230—237° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von 1,074 spec. Gew. aus. Diese Verbindung erhält man auch, wenn man 2 Thle. Citronsäure mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure etwa vier Stunden lang erhitzt, das Uebergehende immer wieder in die Retorte zurückgiesst und aus dem in der Retorte befindlichen Rückstande durch Zusatz von Wasser das gebildete aconitsaure Aethyloxyd ausscheidet.

16. Alkohol und Aepfelsäure:

Leitet man zu einer Auflösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol trockenes Chlorwasserstoffgas und destillirt das Gemenge, so geht zuerst Chloräthyl, später **fumarsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^4HO^3$ als ölige, angenehm nach Aepfeln riechende Flüssigkeit über.

17. Alkohol und Bernsteinsäure:

Leitet man in eine siedende Auflösung von Bernsteinsäure in wasserfreiem Alkohol trockenes Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser **bernsteinsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^4H^2O^3$ als farblose, klare, fettig anzufühlende, ätherisch angenehm riechende, brennend schmeckende, bei 214° siedende Flüssigkeit von 1,036 spec. Gew. aus.

Schüttelt man bernsteinsaures Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak, so scheidet sich **Succinamid** $= C^4H^4NO^2$ (vergl. S. 115) als indifferenter, in Nadeln krystallisirender, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol fast unlöslicher Körper aus.

Leitet man Chlorgas zu bernsteinsaurem Aethyloxyd, so entsteht zuerst **bernsteinsaures Aethylbichloroxyd** $= C^4H^3Cl^2O + C^4H^2O^3$, und lässt man auf dieses unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlor einwirken, so bildet sich eine in schneeweissen, durchdringend stechend riechenden Nadeln krystallisirende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, das **chlorbernsteinsaure Aethylpentchloroxyd** $= C^4Cl^5O, C^4Cl^2O^3$.

18. Alkohol und Weinsäure:

Erhitzt man ein Gemenge von 7 Thln. Alkohol, 6 Thln. Weinsäure und 2 Thln. Schwefelsäure so lange, bis etwas Aether anfängt frei zu werden, verdünnt man die Masse mit Wasser, neutralisirt sie mit Kali, so lässt sich aus derselben durch Alkohol, **weinsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^4H^2O^5$ ausziehen und bleibt nach dem Verdunsten als bitter schmeckende, geruchlose Masse zurück.

Erwärmt man gleiche Theile fein gepulverter Weinsäure und Alkohol längere Zeit auf 70°, verdünnt die syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser, sättigt sie mit kohlensaurem Baryt und dampft die abfiltrirte Lösung ab, so erhält man sehr schöne, perlmutterglänzende, in Wasser leicht lösliche, rhomboïdale Tafeln von **ätherweinsaurem Baryt** $= BaO, C^4H^5O, 2(C^4H^2O^5) + 2aq$. Fällt man aus der

Lösung dieses Salzes den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure und dampft die filtrirte Lösung unter der Luftpumpe ein, so erhält man schöne, lange, geruchlose, süsslich-sauer schmeckende, an der Luft zerfliessende Krystalle der reinen **Aetherweinsäure** = $HO, C^4H^5O, 2(C^4H^2O^5)$. Diese schmilzt bei 90°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Wird ihre wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie zu Weinsäure und Alkohol. Sie ist eine starke Säure und bildet mit den Metalloxyden in Wasser lösliche, entzündbare, mit blauer Flamme brennende Salze.

Ganz analog mit der Weinsäure verhält sich die Traubensäure, welche bei ihrer Einwirkung auf Alkohol **Aethertraubensäure** = $HO, C^4H^5O, 2(C^4H^2O^5) + aq.$ bildet.

19. Alkohol und Pyroweinsäure:

Sättigt man eine Lösung von Pyroweinsäure in absolutem Alkohol mit getrocknetem Chlorwasserstoffgase, vermischt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich **pyroweinsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^5H^3O^3$ als farblose, bitter schmeckende, nach Calmus riechende, bei 218° siedende Flüssigkeit ab.

20. Alkohol und Citronsäure:

Leitet man in eine Auflösung von Citronsäure in wasserfreiem Alkohol Chlorwasserstoffgas, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und zieht sie mit Aether aus, so bleiben beim Verdampfen der ätherischen Lösung wahrscheinlich mehrere Verbindungen der Citronsäure mit Aethyloxyd zurück. Näher bekannt ist jedoch nur das **zweidrittel citronsaure Aethyloxyd** = $3(C^4H^5O) + 2(C^6H^3O^6)$, eine farblose, ölige, geruchlose, nicht ohne Zersetzung flüchtige, bitter und unangenehm schmeckende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit.

21. Alkohol und Citraconsäure oder Itaconsäure:

Leitet man in die Auflösung der Citraconsäure oder Itaconsäure in absolutem Alkohol Chlorwasserstoffgas, so erhält man die entsprechenden Aethyloxydsalze. Das **itaconsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^5H^2O^3$ ist eine farblose, angenehm gewürzhaft riechende, bitter schmeckende, bei 227° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

22. Alkohol und Mesaconsäure:

Destillirt man ein Gemenge von Alkohol, Mesaconsäure und Schwefelsäure, so erhält man das **mesaconsaure Aethyloxyd** = $2(C^4H^5O), C^{10}H^4O^6$ als eine neutrale, farblose, leicht bewegliche, angenehm obstartig riechende, bitter schmeckende, bei 220° siedende Flüssigkeit.

23. Alkohol und Milchsäure:

Destillirt man trockenen milchsauren Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man als Destillat **milchsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^6H^5O^5$ als farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche durch Wasser sogleich zu Alkohol und Milchsäurehydrat zerlegt wird und sich dadurch auszeichnet, dass sie eine grosse Menge von Chlorcalcium aufzulösen vermag und damit eine in Nadeln krystallisirende Verbindung bildet.

24. Alkohol und Meconsäure:

Leitet man in eine Auflösung von Meconsäure in wasserfreiem Alkohol so lange Chlorwasserstoffgas, bis die Flüssigkeit stark raucht, so scheidet sich in der Kälte die **Aethermeconsäure** = $HO, C^4H^5O + C^{14}H^2O^{12}$ in farblosen, sternförmig vereinigten, bei 159° schmelzenden, in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslichen, quadratischen Nadeln aus. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, bringt Eiweiss zum Coaguliren und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief rothe Färbung. Mit den Basen vereinigt sie sich als zweibasische Säure zu beständigen Salzen.

Leitet man zu einer Auflösung von Meconsäure in wasserhaltigem Alkohol Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich zunächst **Meconäthermeconsäure** = $2HO, C^{14}H^2O^{12} + HO, C^4H^5O, C^{14}H^2O^{12}$ als weisses amorphes Pulver aus. Verdampft man die von der ausgeschiedenen Meconäthermeconsäure getrennte Flüssigkeit, so erhält man abgeplattete, farblose, stark sauer reagirende, bei 110° schmelzende, Eisenoxydsalze roth färbende Prismen von **Diäthermeconsäure** = $2(C^4H^5O) + C^{14}H^2O^{12}$.

25. Alkohol und Komensäure:

Leitet man durch in wasserfreiem Alkohol suspendirte Komensäure einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgase, so erhält man bei vorsichtigem Verdampfen der entstandenen klaren Flüssigkeit quadratische, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 100° sublimirende, stark sauer reagirende, Eisenoxydsalze tief roth färbende Nadeln von **Aetherkomensäure** = $HO, C^4H^5O, C^{12}H^2O^8$.

26. Alkohol und Ameisensäure:

Destillirt man wasserfreien Alkohol mit reinem Ameisensäurehydrat, oder ein Gemenge von 7 Thln. getrocknetem ameisensaurem Natron, 6 Thln. 90procentigem Alkohol und 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, so erhält man ein Destillat, aus welchem sich durch Behandeln mit Kalkmilch und Chlorcalcium reines **ameisensaures Aethyloxyd** = C^4H^5O, C^2HO^3 als wasserhelle, leicht bewegliche, sehr angenehm ätherisch riechende, erwärmend schmeckende, in 9 Thln. Wasser und in jedem Verhältnisse von Alkohol lösliche, bei 56° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,916 spec. Gew. abscheiden lässt.

Das ameisensaure Aethyloxyd ist metamer mit dem essigsauren Methyloxyd. Lässt man es längere Zeit mit Wasser in Berührung, so zerfällt es zu Alkohol und Ameisensäurehydrat. Durch Chlor wird es in verschiedene Substitutionsproducte, namentlich in **ameisensaures Aethylbichloroxyd** = $C^4H^3Cl^2, O + C^2HO^3$, eine wasserhelle, aromatisch riechende, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche, durch Kali in ameisensaures und essigsaures Kali zerfallende Flüssigkeit von 1,261 spec. Gew. übergeführt.

27. Alkohol und Essigsäure:

Destillirt man absoluten Alkohol mit reinem Essigsäurehydrat, so erhält man das **essigsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^4H^3O^3$, auch **Essigäther**, *Aether aceticus* genannt. Der Essigäther findet sich in geringer Menge in mehreren Weinen und ertheilt diesen dann ihr beliebtes Bouquet. — Zu seiner Darstellung kann man sich verschiedener Vorschriften bedienen. Am besten destillirt man nach *Mohr* ein Gemenge von 4 Thln. entwässertem essigsaurem Natron, 3 Thln. Alkohol von 0,83 spec. Gew. und 4 Thln. Schwefelsäure-

hydrat. Das erhaltene Destillat schüttelt man mit Wasser und gebrannter Magnesia, entwässert es durch Chlorcalcium und unterwirft es nochmals einer Destillation. (Als *Spiritus acetico-aethereus* ist eine Auflösung des reinen Essigäthers in Alkohol von 0,885—0,89 spec. Gew. officinell.)

Das reine essigsaure Aethyloxyd ist eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche, sehr angenehm ätherisch riechende, brennend schmeckende, leicht entzündliche Flüssigkeit. Sein spec. Gew. ist nach ältern Angaben = 0,89, nach neuern Versuchen = 0,903—0,932. Sein Siedepunkt liegt nach ältern Angaben schon bei 74°, nach neuern Versuchen erst bei 77—83°.

Das essigsaure Aethyloxyd zersetzt sich in gut verschlossenen Gefässen nur langsam. Wird es aber mit Wasser in Berührung gebracht, so zerfällt es allmälig zu Alkohol und Essigsäurehydrat. Durch weingeistige Kalilösung wird es augenblicklich zu Alkohol und essigsaurem Kali zersetzt. Lässt man Chlorgas darauf einwirken, so bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Substitutionsproducte: 1) **essigsaures Aethylbichloroxyd** = $C^4H^3Cl^2.O + C^4H^3O^3$, eine farblose, eigenthümlich stechend riechende, pfefferartig brennend schmeckende, bei 110° sich zersetzende Flüssigkeit von 1,301 spec. Gew. Das Endproduct der Einwirkung des Chlorgases auf den Essigäther ist 2) das **chloressigsaure Aethylpentchloroxyd, Ueberchloressigäther** = $C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$, eine ölige, durchdringend riechende, brennend schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit von 1,81 spec. Gew.

Bringt man essigsaures Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak in Berührung, so bildet sich **Acetamid** = $C^4H^5NO^2$ als feste, weisse, krystallinische, bei 78° schmelzende, bei 221° sich verflüchtigende Verbindung.

28. Alkohol und Chloressigsäure:

Wird ein Gemenge von Alkohol, Schwefelsäure und einem chloressigsauren Salze einer Destillation unterworfen, so erhält man **chloressigsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^4Cl^3O^3$ als ätherisch angenehm riechende farblose Flüssigkeit.

29. Alkohol und Propionsäure:

Erhitzt man ein propionsaures Salz mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure, so erhält man das **propionsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^6H^5O^3$, eine farblose, dünne, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit.

Durch Ammoniak wird es in **Metacetamid** = $C^6H^7NO^2$ verwandelt.

30. Alkohol und Buttersäure:

Wird zu einem Gemenge gleicher Theile Buttersäure und Alkohol ½ Theil Schwefelsäurehydrat zugesetzt, so erhält man das **buttersaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^8H^7O^3$, welches durch Chlorcalcium entwässert und durch Destillation rein erhalten wird. Es erscheint als farblose, leicht bewegliche, leicht entzündliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei 110° destillirende Flüssigkeit. Diese Verbindung ist, besonders wenn sie mit etwas Alkohol verdünnt ist, durch ihren ausserordentlich angenehmen Ananasgeruch ausgezeichnet und wird deshalb unter dem Namen **Ananasöl** zum Parfümiren von Confitüren angewendet.

Durch Alkalien wird das buttersaure Aethyloxyd langsam zu Alkohol und buttersaurem Alkali zersetzt. Ammoniak scheidet daraus **Butyramid** = $C^8H^9NO^2$ ab.

31. Alkohol und Baldriansäure:

Destillirt man 4 Thle. baldriansaures Natron, 5 Thle. Weingeist und 2½ Thle. Schwefelsäurehydrat bei gelinder Wärme, schüttelt

das Destillat mit Wasser, entwässert es durch Chlorcalcium und destillirt es für sich, so erhält man das reine **baldriansaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{10}H^9O^3$ als farblose, bewegliche, eigenthümlich zum Husten reizende, nach Obst und Baldriansäure riechende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche, bei 133° siedende Flüssigkeit.

Schüttelt man das baldriansaure Aethyloxyd mit dem achtfachen Volumen concentrirtem Ammoniak, bis es sich vollständig aufgelöst hat, so erhält man beim Verdampfen der Lösung grosse, dünne, glänzende, farblose, über 100° schmelzende und sublimirende Krystallblätter von **Valeramid** $= C^{10}H^{11}NO^2$.

32. Alkohol und Capronsäure:

Bei der Destillation eines capronsauren Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure erhält man das **capronsaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{12}H^{11}O^3$ als farblose angenehm riechende Flüssigkeit.

33. Alkohol und Oenanthylsäure:

Leitet man in eine Auflösung von Oenanthylsäure in Alkohol trockenes Chlorwasserstoffgas, so bildet sich **önanthylsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{14}H^{13}O^3$ als farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende, bei niedriger Temperatur krystallisirende, leicht entzündliche, mit hellblauer Flamme verbrennende, bei 167° siedende Flüssigkeit von 0,86 spec. Gew.

34. Alkohol und Caprylsäure:

Behandelt man Alkohol mit Caprylsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat, so erhält man **caprylsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{16}H^{15}O^3$ als angenehm riechende, farblose Flüssigkeit.

35. Alkohol und Pelargonsäure:

Das **pelargonsaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{18}H^{17}O^3$ ist schon S. 189 erwähnt worden. Es ist ausgezeichnet durch einen eigenthümlichen Quittengeruch und soll zur Darstellung des künstlichen Cognacs mit verwandt werden. Nach *Delffs* ist identisch mit diesem der schon lange bekannte **Oenanthäther** (s. S. 189).

36. Alkohol und Caprinsäure:

Leitet man in eine Auflösung von Caprinsäure in Alkohol Chlorwasserstoffgas, so erhält man das **caprinsaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{20}H^{19}O^3$ als ölige Flüssigkeit von 0,862 spec. Gew.

Wird dieses mit starkem wässerigem Ammoniak längere Zeit in Berührung gelassen, so erhält man das **Capramid** $= C^{20}H^{21}NO^2$ in farblosen, glänzenden, noch unter 100° schmelzenden Krystallschuppen.

37. Alkohol und Laurostearinsäure:

Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Laurostearinsäure mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich das **laurostearinsaure Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{24}H^{23}O^3$ als eine bei −10° in spiessigen Nadeln krystallisirende, bei 214° siedende Flüssigkeit aus.

38. Alkohol und Myristicinsäure:

Sättigt man eine alkoholische Lösung der Myristicinsäure mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man die **Aethermyristicinsäure** $= HO, C^4H^5O, 2(C^{28}H^{27}O^3)$ als farblose, ölige Flüssigkeit.

39. Alkohol und Palmitinsäure:

Sättigt man eine alkoholische Lösung der Palmitinsäure mit Chlorwasserstoffgas, so bildet sich **palmitinsaures Aethyloxyd** $= C^4H^5O, C^{32}H^{31}O^3$ als feste, weisse, leicht schmelzbare Masse.

40. Alkohol und Margarinsäure:

Beim Sättigen einer heissen Lösung der sogenannten Margarinsäure (s. S. 195) mit Chlorwasserstoffgas bildet sich das **margarinsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$ als ausgezeichnet lebhaft glänzende, feste, in weissen Nadeln krystallisirende, bei 22° schmelzende Verbindung.

41. Alkohol und Stearinsäure oder Stearophansäure:

Leitet man in die heisse alkoholische Lösung der Stearinsäure oder Stearophansäure Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich das **stearinsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{36}H^{35}O^3$ als ölige krystallinisch erstarrende Substanz aus; es schmilzt bei 33,3—33,7°.

42. Alkohol und Korksäure:

Erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. Korksäure, 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure, so bildet sich nach einiger Zeit das **korksaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^8H^6O^3$ als sehr leicht bewegliche, farblose, schwach riechende, eigenthümlich ranzig schmeckende, bei 260° siedende Flüssigkeit von 1,003 spec. Gew.

43. Alkohol und Adipinsäure:

Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Adipinsäure, so bildet sich **adipinsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^6H^4O^3$ als angenehm nach Aepfeln riechende bei 230° siedende Flüssigkeit.

44. Alkohol und Cerotinsäure:

Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung der Cerotinsäure in absolutem Alkohol, so scheidet sich das **cerotinsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$ als wachsähnliche, bei 60° schmelzende Substanz aus.

45. Alkohol und Oleinsäure:

Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Oleinsäure mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich das **oleinsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$ als ölige, farblose Flüssigkeit aus.

46. Alkohol und Elaidinsäure:

Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Elaidinsäure mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich das **elaidinsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$ als ölige, farblose und geruchlose Flüssigkeit ab.

47. Alkohol und Fettsäure:

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Fettsäure Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser **fettsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^{10}H^8O^3$ als ölige, angenehm nach Melonen riechende, bei —90° krystallinisch erstarrende, bei ungefähr 100° ohne Zersetzung destillirende Flüssigkeit ab.

Erwärmt man das fettsaure Aethyloxyd längere Zeit in einer verschlossenen Glasröhre mit starkem Ammoniak, so scheidet sich **Fettsäureamid, Sebamid** = $H^2N,C^{10}H^8O^2$ in kleinen, aus microscopischen Nadeln bestehenden, in Wasser wenig löslichen, neutral reagirenden Körnern aus. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man körnige Krystalle von **Sebaminsäure** = $HO,C^{10}H^8O^3 + H^2N,C^{10}H^8O^2$.

48. Alkohol und Acrylsäure:

Destillirt man acrylsaures Natron mit Alkohol und Schwefelsäure, so erhält man **acrylsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O,C^6H^3O^3$ als leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit.

49. Alkohol und Benzoësäure: Erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. Benzoësäure, 4 Thln. wasserfreiem Alkohol und 1 Thl. rauchender Salzsäure in einem Destillationsapparate, so geht **benzoësaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^5O^3$ als farblose, ölige, wenig riechende, scharf schmeckende, bei 209° siedende, leicht entzündliche, mit heller russender Flamme brennende Flüssigkeit von 1,0559 über.

Wird das benzoësaure Aethyloxyd über erhitztes Kalihydrat geleitet, so entsteht essigsaures und benzoësaures Kali. Lässt man Chlorgas auf das benzoësaure Aethyloxyd einwirken, so entsteht **Chlorbenzoyl-Aethylbichloroxyd** = $C^4H^3Cl^2, O + C^{14}H^5, O^2Cl$ als farblose, erstickend riechende, bei 190° siedende, schwach rauchende Flüssigkeit.

Die Substitutionsproducte der Benzoësäure wirken ganz analog auf den Alkohol ein, wie die reine Benzoësäure. Man kennt 1) das **nitrobenzoësaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^4(NO^4)O^3$ als feste, bei 42° schmelzende, bei 298° siedende, in rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung, welche sich beim Behandeln mit Ammoniak in Nitrobenzamid (s. S. 235) verwandelt; 2) das **binitrobenzoësaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^3 2(NO^4) O^3$ als feste, in langen, dünnen, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz; 3) das **chlorniceïnsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{12}H^4Cl, O^3$, eine farblose bei 230° siedende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Ammoniak in **Chloroniceïnamid** = $H^2N, C^{12}H^4Cl, O^2$, eine in grossen, fettglänzenden, bei 108° schmelzenden Blättern krystallisirende Substanz verwandelt wird; 4) das **nitrochlorniceïnsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{12}H^3(NO^4)Cl, O^3$ als feste, in Blättern krystallisirende Verbindung.

50. Alkohol und Spiroylsäure: Destillirt man ein Gemenge von 3 Thln. Spiroylsäure, 4 Thln. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäurehydrat, so erhält man das **spiroylsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^5O^5$ als schwere, in Wasser untersinkende, aromatisch riechende, bei 225° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit.

Leitet man Chlorgas zu spiroylsaurem Aethyloxyd, so erhält man das **chlorspiroylsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^3Cl^2, O^5$ in schönen, farblosen, tafelförmigen Krystallen. Behandelt man das spiroylsaure Aethyloxyd mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure, so bildet sich **nitrospiroylsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{14}H^3(NO^4)^2O^5$ als eine in gelben Blättchen krystallisirende, mit den Alkalien in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindungen bildende Substanz. Mit den Alkalien vereinigt sich das spiroylsaure Aethyloxyd gleich dem spiroylsauren Methyloxyd zu schön krystallisirenden in Wasser löslichen Salzen. Wird die getrocknete Barytverbindung = $BaO + C^4H^5O, C^{14}H^5O^5$ einer trockenen Destillation unterworfen, so geht eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 172—175° siedende Flüssigkeit, **Phenetol, Salithol** = $C^{16}H^{10}O^2$, über, während kohlensaurer Baryt zurückbleibt. Wird das Phenetol mit rauchender Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich theils in das als farblose Flüssigkeit erscheinende **Nitrophenetol** = $C^{16}H^9(NO^4)O^2$, theils in gelbe, ohne Zersetzung sublimirende, bei raschem Erhitzen mit Feuererscheinung verbrennende Krystalle von **Dinitrophenetol** = $C^{16}H^8 2(NO^4) O^2$. Behandelt man das Dinitrophenetol mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so geht es in eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung, das **Nitrophenetidin** = $C^{16}H^{10}(NO^4)NO^2$ über.

51. Alkohol mit Toluylsäure und Nitrotoluylsäure: Sättigt man die alkoholische Lösung der Toluylsäure mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man das **toluylsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^7O^3$ als farblose, aromatisch riechende, bei 228° sie-

dende Flüssigkeit. Und auf analoge Weise erhält man das **nitrotoluylsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^6(NO^4)O^3$ in lichtgelben, angenehm riechenden, leicht schmelzbaren Krystallen.

52. Alkohol und Anissäure:

Sättigt man eine alkoholische Anissäure-Lösung mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man das **anissaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^7O^5$ als farblose, aromatisch riechende, brennend schmeckende, bei 250—255° siedende Flüssigkeit. Auf analoge Weise bildet sich das **nitranissaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^6(NO^4)O^5$ in schönen, breiten, sehr glänzenden, bei 98—100° schmelzenden Tafeln. Ferner das **chloranissaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^6Cl, O^5$ in glänzenden Krystallnadeln. Das **bromanissaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{16}H^6BrO^5$ in langen, weissen, lebhaft glänzenden, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Nadeln.

53. Alkohol und Zimmtsäure:

Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Zimmtsäure mit Chlorwasserstoffgas bildet sich das **zimmtsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{18}H^7O^3$, was aber nicht genau beschrieben ist. In analoger Weise erhält man auch **nitrozimmtsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{18}H^6(NO^4)O^3$ in prismatischen, bei 136° schmelzenden, bei 300° sublimirenden Krystallen.

54. Alkohol und Cuminsäure:

Beim Erhitzen einer mit Chlorwasserstoffgas gesättigten alkoholischen Cuminsäurelösung bildet sich das **cuminsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{20}H^{11}O^3$ als farblose, angenehm nach Aepfeln riechende, bei 240° siedende Flüssigkeit.

55. Alkohol mit den Flechtensäuren:

Dass die Flechtensäuren sich beim Kochen mit siedendem Alkohol in entsprechende Aethyloxyd-Verbindungen umwandeln, wurde schon S. 331 mitgetheilt (vergl. auch S. 334, 337, 338 und 339).

56. Alkohol und Schleimsäure:

Erhitzt man Schleimsäure mit der vierfachen Gewichtsmenge von Schwefelsäure und fügt nach 12 Stunden zu der schwarzen Mischung 4 Thle. Alkohol, so lässt sich durch Zusatz von Wasser das **schleimsaure Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^6H^4O^7$ als eine in wasserhellen, farblosen, schwach bitter schmeckenden, bei 158° schmelzenden, in heissem Wasser und Alkohol löslichen, bei 170° sich zersetzenden, vierseitigen Prismen krystallisirende Verbindung abscheiden.

57. Alkohol und Camphersäure:

Erhitzt man 20 Thle. wasserfreien Alkohol, 10 Thle. Camphersäure und 5 Thle. Schwefelsäure längere Zeit in einer Retorte zusammen, so erhält man die sogenannte **Aethercamphersäure** = $HO, (C^4H^5O, C^{10}H^7O^3) + C^{10}H^7O^3$, eine weiche, durchscheinende, eigenthümlich riechende, sehr unangenehm bitter schmeckende Substanz, welche sich mit den Basen vereinigen lässt. Beim Erhitzen zerfällt sie zu wasserfreier Camphersäure und **camphersaurem Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{10}H^7O^3$, eine ölige, sehr unangenehm ekelerregend riechende, bitter schmeckende, bei 285° siedende, schwer entzündliche, mit weisser russender Flamme brennende Flüssigkeit,

welche durch **Chlorgas** in angenehm riechende Substitutionsproducte umgewandelt wird.

58. **Alkohol mit Kalium oder Natrium:**

Setzt man so viel Kalium zu absolutem Alkohol, bis keine Wasserstoffgasentwicklung mehr beobachtet wird, so erhält man das **Aethyloxyd-Kali** = KO, C^4H^5O, eine weisse, krystallinische, sehr lockere, ätzende Masse, welche durch Wasser augenblicklich zu Alkohol und Kalihydrat zersetzt wird. In höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Entwicklung brennbarer Dämpfe. Das Aethyloxyd-Kali entsteht auch bei der Einwirkung von Kalium oder wasserfreiem Kali auf Aether. Setzt man Natrium zu absolutem Alkohol, so erhält man das **Aethyloxyd-Natron** = NaO, C^4H^5O.

Lässt man auf das Aethyloxyd-Kali **Jodmethyl** einwirken, so erhält man eine schon bei 11° siedende ätherische Flüssigkeit, das **Methyläthyloxyd, Methyläthyläther** = $C^2H^3O + C^4H^5O = C^6H^8O^2$. Dieselbe Substanz entsteht auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Methyloxyd-Kali (s. S. 559).

3. Aethyl mit den Combustoren Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur und Cyan.

1. **Fluoräthyl** = C^4H^5Fl.

Sättigt man reinen Alkohol in einem Platingefässe mit Fluorwasserstoffgas, so scheidet sich, nachdem man etwa ein Viertheil der erhaltenen Flüssigkeit abdestillirt hat, bei Zusatz von Wasser zu dem Destillate das Fluoräthyl als farblose, leicht bewegliche, ausserordentlich flüchtige, eigenthümlich nach Löffelkraut riechende Flüssigkeit ab.

2. Chloräthyl = C^4H^5Cl.

Sättigt man reinen Alkohol vollständig mit Chlorwasserstoffgas, erwärmt die erhaltene Flüssigkeit gelinde in einem Kolben, der mit mehreren *Woulf*'schen Flaschen — von welchen die erste zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist, die andern dagegen mit Eis oder Kältemischung umgeben sind — in Verbindung gebracht worden ist, so entweichen Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Wasserdämpfe, welche letzteren von dem in der ersten *Woulf*'schen Flasche befindlichen Wasser zurückgehalten werden, während sich das sehr flüchtige Chloräthyl in den folgenden durch das Eis kalt gehaltenen Flaschen condensirt. Zur weitern Reinigung wird es auf Chlorcalcium gebracht und nochmals rectificirt.

Das Chloräthyl ist eine farblose, wasserhelle, äusserst leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende, scharf und brennend schmeckende, schwer entzündliche und dann mit grüner Flamme brennende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei —20° in Würfeln krystallisirende, bei 12,5° siedende Flüssigkeit von 0,874 spec. Gew. Das Chloräthyl ist ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, viele Harze und ätherische Oele.

Leitet man den Dampf des Chloräthyls durch eine **glühende Röhre**, so bildet sich Elaylgas und Chlorwasserstoffgas. Leitet man den Dampf des Chloräthyls

über erhitztes Kalihydrat, so entweicht reines Elaylgas (s. S. 517) und es bleibt Chlorkalium zurück. Eine weingeistige Kalilösung zersetzt das Chloräthyl zu Chlorkalium und Alkohol. Bringt man 1 Maass Chloräthyldampf mit 2 Maass Ammoniakgas in Berührung, so condensirt sich Salmiak und es wird Elaylgas frei. — Durch Salpetersäure wird das Chloräthyl sogleich zerstört. Von wasserfreier Schwefelsäure wird der Dampf des Chloräthyls in grosser Menge aufgenommen und es entsteht eine ölige eigenthümlich riechende Verbindung beider Körper. Schwefelsäurehydrat zersetzt das Chloräthyl zu Elaylgas, Chlorwasserstoff, schwefliger Säure und andern Producten.

Die interessanteste Einwirkung erleidet das Chloräthyl durch das Chlorgas. Dieses entzieht demselben unter Mitwirkung von Wärme oder Sonnenlicht die verschiedenen Wasserstoffäquivalente, setzt sich an die Stelle derselben und giebt Veranlassung zur Bildung einer ganzen Reihe von Substitutionsproducten: 1) **Aethylchlorchlorid** = C^4H^4Cl, Cl ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes auf überschüssiges Chloräthyl einwirken lässt. 2) **Aethylbichlorchlorid, Chloracetyl** (s. S. 173) = $C^4H^3Cl^2, Cl$ ($C^4H^3 + Cl^3$) ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, bei 75° siedende, ätherisch süss riechende und schmeckende Flüssigkeit von 1,372 spec. Gew., deren Dampf beim Einathmen betäubend wirkt. Sie wird erhalten, wenn man das Aethylchlorchloroxyd im Dunkeln mit Chlorgas sättigt und die gesättigte Flüssigkeit destillirt, das Destillat nochmals mit Chlorgas sättigt und wieder destillirt. Was bei 75° übergeht, ist das sogenannte Chloracetyl. Durch Destillation mit einer weingeistigen Kalilösung wird es zu Chlorkalium und essigsaurem Kali zersetzt. 3) **Aethyltrichlorchlorid** = $C^4H^2Cl^3, Cl$ ist eine dem Chloracetyl gleichende Flüssigkeit, welche sich bei der Einwirkung des Chlorgases auf das letztere bildet. 4) **Aethyltetrachlorchlorid** = C^4HCl^4Cl ist eine ölige, bei 146° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew., welche aus der vorigen Verbindung durch weitere Einwirkung des Chlorgases entsteht. 5) **Aethylpentchlorchlorid** oder **anderthalb Chlorkohlenstoff** = $C^4Cl^5Cl = C^2Cl^3$ (s. S. 158) ist eine feste krystallinische Substanz und stellt das Endproduct der Einwirkung des Chlorgases auf das Chloräthyl dar. Sie entsteht, wenn man Chlorgas so lange im directen Sonnenlichte oder in der Wärme auf Chloräthyl oder die Substitutionsproducte desselben einwirken lässt, als noch Chlorwasserstoffgas gebildet wird.

Unter dem Namen *Aether anaestheticus* ist in der neuesten Zeit ein Gemenge dieser verschiedenen Substitutionsproducte des Chloräthyls durch Chlor als betäubendes Mittel bei schmerzhaften Operationen anstatt Chloroform oder Aether sehr empfohlen worden. Nach *Wiggers* kann man den *Aether anaestheticus* auf folgende Weise darstellen: 10 Thle. von 90procentigem Alkohol werden nach und nach mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure gemengt, die Mischung 5—6 Tage hingestellt, dann auf 12 Thle. fein geriebenes Chlornatrium gegossen und nach 24stündigem Stehen destillirt. Hierbei entweicht Chloräthyldampf, welcher zugleich mit Chlorgas in einen grossen Ballon oder eine hohe Flasche, deren Boden bis zu zwei Zoll Höhe mit Wasser bedeckt ist, geleitet wird, und zwar so, dass man die Flasche, bis die Einwirkung beginnt, in's Sonnenlicht setzt und dass das Chloräthyl im Ueberschusse gegen das Chlorgas vorhanden ist. Unter der Wasserschichte sammelt sich dann allmälig eine ölige Flüssigkeit an, zu welcher man mehrere Tage lang in zerstreutem Tageslichte so lange Chlorgas leitet, bis sich anfangen Krystalle von anderthalb Chlorkohlenstoff auszuscheiden; dann wird das Product mit Wasser mehrmals geschüttelt, über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Was bei 110° übergeht, ist *Aether anaestheticus*, eine farblose, aromatisch-ätherisch riechende, brennend schmeckende, in Wasser untersinkende, in Alkohol, Aether und Oelen leicht lösliche, nicht entzündliche, völlig neutrale Flüssigkeit. Der Dampf derselben mit atmosphärischer Luft gemengt eingeathmet, bewirkt Schlaf und vollständige Gefühllosigkeit.

Der officinelle *Spiritus muriatico-äthereus, Spiritus Salis dulcis* ist nichts anderes als eine alkoholische Auflösung der verschiedenen Chlorsubstitutionsproducte des Chloräthyls nebst unverändertem Chloräthyl in Alkohol. Er soll dargestellt werden durch Destillation von 16 Thln. getrocknetem Kochsalz, 6 Thln. gepulvertem Braunstein (welche innig mit dem Kochsalze vermengt werden), 12 Thln. englischer Schwefelsäure und 48 Thln. 80—90procentigem Weingeiste. Das Destillat wird durch Schütteln mit gebrannter Magnesia neutralisirt und dann nochmals für sich destillirt. Es soll ein spec. Gew. = 0,815—0,820 besitzen.

Das Chloräthyl spielt gleich dem Aethyloxyd die Rolle einer Basis. Es lässt sich mit vielen sauren Chloriden zu krystallisirbaren Chlorosalzen vereinigen.

3. **Bromäthyl** = C^4H^5Br.

Das Bromäthyl bildet sich bei der Einwirkung des Broms auf Aether oder Alkohol. Zu seiner Darstellung übergiesst man 1 Thl. Phosphor mit 40 Thln. Alkohol von 0,83 spec. Gew., setzt hierzu 7—8 Thle. Brom in kleinen Portionen, destillirt die erhaltene Flüssigkeit bei möglichst gelinder Wärme, schüttelt das erhaltene Destillat mit Wasser, wobei sich das Bromäthyl als schwerere Flüssigkeit ausscheidet. Dieses wird vom Wasser getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und durch nochmalige Destillation rein erhalten.

Das reine Bromäthyl ist eine farblose, sehr angenehm ätherisch riechende, süss aromatisch schmeckende, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, in Wasser nicht lösliche, bei 40—41° siedende Flüssigkeit von 1,473 spec. Gew. Die Dämpfe des Bromäthyls wirken eingeathmet betäubend.

4. **Jodäthyl** = C^4H^5J.

Das Jodäthyl bildet sich bei der Einwirkung des Jods auf Aether oder Alkohol. Zu seiner Darstellung übergiesst man 7 Thle. Phosphor in einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefässe mit 35 Thln. absolutem Alkohol, fügt hierzu allmälig 23 Thle. Jod, destillirt die von dem Rückstande abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade, wäscht das erhaltene schwere Destillat mit Wasser und versetzt es so lange mit Jod, bis es schwach gefärbt bleibt. Hierauf wird es durch Chlorcalcium erst entwässert und dann durch Destillation über einem Gemenge von Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd daraus das reine Jodäthyl erhalten.

Das Jodäthyl ist eine farblose, das Licht stark brechende, angenehm ätherisch riechende, aromatisch-brennend schmeckende, bei 72,2° siedende, nicht entzündbare, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit von 1,9464 spec. Gew. bei 16°.

Das Jodäthyl zersetzt sich gleich dem Wasserstoff, wenn es in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, färbt sich braun und scheidet freies Jod aus. Wird sein Dampf durch lebhaft glühende Röhren geleitet, so zersetzt es sich zu Jodelayl, Elaylgas und Wasserstoffgas. Leitet man den Jodäthyldampf über ein glühendes Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk, so bildet sich unter Entwicklung von Elaylgas Jodkalium. Durch Einwirkung verschiedener Metalle, besonders Zink und Quecksilber, wird das Jodäthyl zersetzt, es entwickeln sich Aethylgas (s. S. 576), Aethylwasserstoff und Elaylgas und zugleich bildet sich Jodzinkäthyl (s. unten). Viel energischer wirken auf das Jodäthyl die Legirungen der Metalle mit Kalium oder Natrium und es bilden sich hierbei Verbindungen des Aethyls mit diesen Metallen (s. unten), sogenannte Aethylmetall-Radicale. Durch Ammoniak wird das Jodäthyl in eigenthümliche Basen (s. unten) verwandelt.

5. **Einfach Schwefeläthyl** = C^4H^5S.

Das einfach Schwefeläthyl bildet sich, wenn man Chloräthyldampf in eine in einer Retorte kochende Lösung von Schwefelkalium in Alkohol leitet, das übergehende Destillat mit Wasser schüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Das einfach Schwefeläthyl ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, durchdringend stark nach *Asa fötida* riechende, leicht entzündliche, mit blauer Flamme verbrennende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei 73° siedende Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew.

Leitet man Chlorgas in einfach Schwefeläthyl, so bildet sich unter heftiger Erhitzung, die sich bis zur Entzündung steigern kann, Chloräthyl, während Schwefel abgeschieden wird.

6. **Zweifach Schwefeläthyl** = $C^4H^5S^2$.

Das zweifach Schwefeläthyl kann am besten durch Destillation gleicher Theile der gesättigten Lösungen von ätherschwefelsaurem Kalk und dreifach Schwefelkalium, Waschen des Destillates mit Wasser und wiederholtes Rectificiren über Chlorcalcium dargestellt werden. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, durchdringend schwefelkohlenstoffähnlich riechende, scharf und süsslich schmeckende, leicht entzündliche, bei 150° siedende Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew.

Wird das zweifach Schwefeläthyl mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in die **Aethylunterschwefelsäure, Sulfäthylschwefelsäure** = HO, C^4H^5, S^2O^5, eine farblose, ölige, sehr stark sauer schmeckende, geruchlose, erst in hoher Temperatur sich zersetzende, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit, welche mit allen Basen in Wasser leicht lösliche Salze bildet, von welchen besonders das Barytsalz = $BaO, C^4H^5, S^2O^5 + aq.$ und das Bleisalz sehr schön in farblosen, grossen, glänzenden, rhombischen Tafeln krystallisiren. Die Aethylunterschwefelsäure bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelcyanäthyl und das Aethylmercaptan, sowie auch beim Behandeln des Schwefelcyanäthyls mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure.

7. **Dreifach Schwefeläthyl** = $C^4H^5S^3$.

Dieses soll erhalten werden durch Destillation eines ätherschwefelsauren Salzes mit fünffach Schwefelkalium. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem zweifach Schwefeläthyl.

8. **Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl, Mercaptan** = $C^4H^5S + HS$.

Wird durch Destillation gleicher Theile der gesättigten Lösungen von ätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ($KS + HS$) gewonnen. Es ist eine farblose, ausserordentlich durchdringend und stark nach *Asa fötida* riechende und schmeckende, leicht entzündliche, mit blauer Flamme brennende, sehr flüchtige, schon bei 36° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 0,835 spec. Gew.

Das Mercaptan ist sehr beständig. Wird es mit Salpetersäure erhitzt, so verwandelt es sich in Aethylunterschwefelsäure. Salpetrige Säure giebt damit eine rothe rauchende Flüssigkeit. Metalloxyde zersetzen sich oft unter starker Erhitzung zu Wasser und Mercaptan-Metallen. So erhält man z. B. das **Mercaptan-Quecksilber, Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl** = $C^4H^5S + HgS$, wenn man Quecksilberoxyd mit Mercaptan in Berührung bringt, wobei eine äusserst heftige Einwirkung stattfindet. Das hierbei entstandene Mercaptan-Quecksilber krystallisirt in weissen, weichen, in Wasser wenig, in kochendem Alkohol am leichtesten löslichen, silberglänzenden, bei 86° schmelzenden, geruchlosen Blättern. Bei 125° zersetzt es sich unter Entwicklung stechender, die Augen besonders reizender Dämpfe. Wird es mit Schwefelkalium in Berührung gebracht, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefelquecksilber, **Mercaptan-Kalium** = $C^4H^5S + KS$, eine in Wasser leicht lösliche, glänzende, körnige Krystallmasse. Auch metallisches Blei zersetzt das Mercaptan-Quecksilber und verwandelt sich unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber in **Mercaptan-Blei** = $C^4H^5S + PbS$, eine weisse krystallinische Verbindung.

9. **Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl** = $C^4H^5S + CS^2$.

Diese Verbindung kann durch Destillation von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium mit einem Aethyloxydsalze gewonnen werden. Eine schwach gelblich gefärbte, knoblauchartig süsslich riechende, angenehm aromatisch süss schmeckende, in Wasser untersinkende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, leicht entzündliche Verbindung, welche bei ihrer Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet.

10. **Cyanäthyl** = C^4H^5, C^2N.

Ist schon oben S. 175 als Stickstoffpropionyl kurz erwähnt worden und bildet sich bei der Destillation des essigsauren Ammoniaks

mit wasserfreier Phosphorsäure oder bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium.

Wird das Cyanäthyl mit Kalilauge gekocht, so bildet sich propionsaures Kali. Setzt man Kalium zu Cyanäthyl, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entweicht viel Aethylwasserstoff (s. unten) und zugleich bildet sich eine zähe gelbliche Masse, aus welcher Wasser Cyankalium aufnimmt, unter Hinterlassung eines weissen basisch reagirenden Körpers, des **Kyanäthins** = $C^{18}H^{15}N^3$ (das Kyanäthin ist somit procentisch gleich zusammengesetzt wie das Cyanäthyl, nur ist es mit letzterem dreifach polymer, es ist = $3[C^4H^5] + 3[C^2N]$). Das Kyanäthin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, geruchlosen, fast geschmacklosen, bei 190° schmelzenden, bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedenden, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslichen Blättern. Mit allen Säuren bildet es lösliche, theilweise schön krystallisirende, bitterlich herb schmeckende Salze.

11. **Schwefelcyanäthyl, Aethylsulfocyan, Rhodanäthyl** = $C^4H^5S + C^2NS$.

Dieses erhält man am leichtesten durch Destillation gleicher Volumen der gesättigten Lösungen von ätherschwefelsaurem Kalk und Schwefelcyankalium in einer geräumigen Retorte. Es erscheint als eine farblose, sehr bewegliche, das Licht stark brechende, aromatisch durchdringend knoblauchartig riechende, süsslich schmeckende, bei 146° siedende Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew.

Wird das Schwefelcyanäthyl mit Salpetersäure erwärmt, so wird es lebhaft oxydirt und in Aethylunterschwefelsäure (s. oben) verwandelt. Durch Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung wird es unter Entwicklung von Ammoniak in zweifach Schwefeläthyl verwandelt.

12. **Selenäthyl** = C^4H^5Se.

Bildet sich bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mitSelenkalium, ist eine stinkende, ölige, leicht entzündliche und unter Verbreitung eines intensiven Rettiggeruches verbrennende Flüssigkeit.

13. **Selenwasserstoff-Selenäthyl, Selenmercaptan** = $C^4H^5Se + HSe$.

Wird durch Destillation von Selenwasserstoff-Selenkalium ($KSe + HSe$) mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk erhalten; ist eine farblose, ausserordentlich stinkende, schon unter 100° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Quecksilberoxyd unter starker Erhitzung und Zischen zersetzt zu Wasser und Selenmercaptan-Quecksilber = $C^4H^5Se + HgSe$.

14. **Telluräthyl** = C^4H^5Te.

Das Telluräthyl erhält man nach *Wöhler* durch Destillation einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt mit Tellurkalium. Es ist eine tief gelbroth gefärbte, in Wasser untersinkende, stark und sehr unangenehm stinkend riechende, giftig wirkende, unter 100° siedende und sich in intensiv gelb gefärbten Dampf verwandelnde, leicht entzündliche, mit weisser leuchtender Flamme, unter Entwicklung weisser Dämpfe von telluriger Säure verbrennende Flüssigkeit.

Das Telluräthyl verhält sich nach *Wöhler* wie ein Radical. Wird es unter gelindem Erwärmen in überschüssiger mässig starker Salpeteräure aufgelöst, so erhält man beim Eindampfen der Lösuug das **salpetersaure Telluräthyloxyd** = C^4H^5TeO, NO^5 in weissen, beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennenden Krystallen und versetzt man die Lösung derselben mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich **Telluräthylchlorid** = C^4H^5TeCl als farbloses, in Wasser untersinkendes, unangenehm riechendes, ohne Zersetzung flüchtiges Oel ab. Wird dieses mit frisch gefälltem Silberoxyd unter Wasser in Berührung gebracht, so bildet sich Chlorsilber und **Telluräthyloxyd** = C^4H^5TeO, welches sich im Wasser auf-[illegible]t und beim Verdampfen der Lösung als weisse, krystallinische, entzündbare, nicht

ohne Zersetzung flüchtige, alkalisch reagirende Masse erhalten wird. Dieses kann mit den verschiedenen Säuren krystallisirbare, in Wasser meist schwer lösliche Salze bilden. Es entsteht auch direct aus dem Telluräthyl durch freiwillige Oxydation an der Luft. Das **Telluräthylbromid** = C^4H^5TeBr ist ein geruchloses, blassgelbes, schweres Oel. Das **Telluräthyljodid** = C^4H^5TeJ ist ein orangegelbes, unter Wasser bei 50° schmelzendes, aus der alkoholischen Lösung leicht in langen, dünnen, orangerothen Prismen krystallisirendes Pulver.

4. Aethyl mit verbrennlichen Elementen. Aethylradicale.

Das Aethyl verhält sich zu den verbrennlichen Elementen ganz wie das Methyl (s. S. 561) und bildet wie dieses besonders mit den verschiedenen Metallen Verbindungen, die sich wie einfache Elemente verhalten und zusammengesetzte Aethyl-Radicale sind.

1. Aethyl und Wasserstoff:

Wenn man nach *Frankland* Kalium auf Cyanäthyl (s. S. 604) oder Zink oder Quecksilber auf Jodäthyl (s. S. 602) einwirken lässt, so entwickelt sich neben reinem Aethylgas (C^4H^5) und Elaylgas (C^4H^4) zugleich ein farbloses, schwach ätherartig riechendes, bei — 18° nicht condensirbares, in Wasser nicht, in Alkohol nur in geringer Menge lösliches Gas von 1,037 spec. Gew., das **Aethylwasserstoffgas** = $C^4H^6 = C^4H^5 + H$. Dieses ist polymer mit dem Radical Methyl (s. S. 550), es wird von concentrirter Schwefelsäure, erhitztem Jod und Schwefel nicht verändert, dagegen wirkt Chlorgas schon im zerstreuten Lichte darauf ein und unter Chlorwasserstoffgas-Bildung entsteht ein farbloses, mit dem Chloräthyl metamer zusammengesetztes, jedoch bei — 18° noch nicht condensirbares Gas = $C^4H^5Cl = C^4H^4Cl + H$. Schon der Gaszustand dieser Verbindung beweist ihre von dem Chloräthyl verschiedene Constitution.

2. Aethyl als Substitut für Wasserstoff im Ammoniak:

Je nachdem das Aethyl im Ammoniak (H^3N) ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff substituirt, erhält man das

Aethylamin $= H^2(C^4H^5)N = C^4H^7N$
Diäthylamin $= H(C^4H^5)^2N = C^8H^{11}N$
Triäthylamin $= (C^4H^5)^3N = C^{12}H^{15}N$.

Das **Aethylamin** $= H^2(C^4H^5)N = C^4H^7N$ oder Ammoniak in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl ersetzt ist, entsteht bei sehr vielen verschiedenen Processen. Besonders beim Kochen des cyansauren Aethyloxydes oder des Aethylharnstoffes (s. S. 590) mit Kalilauge; oder in Verbindung mit Bromwasserstoff bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromäthyl; oder bei der Einwirkung von Jodwasserstoff-Ammoniak auf Aether oder Alkohol; oder beim Kochen von Aethaminsäure (s. S. 581) mit Kalilauge. Es findet sich nach *Anderson* auch im flüchtigen Theile des Thieröles (s. dieses).

Rein erhält man das Aethylamin durch Destillation seiner Verbindung mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff mit dem doppelten Gewichte von Aetzkalk.

Das Aethylamin ist im reinen Zustande eine leicht bewegliche, vollkommen durchsichtige, durchdringend ammoniakalisch riechende, schon bei 18,7° siedende und selbst in einem Gemenge von Aether

und fester Kohlensäure nicht erstarrende Flüssigkeit von 0,6964 spec. Gew. bei 8° C. Auf der Hand verflüchtigt es sich sogleich unter starker Kälteerzeugung; es bläut geröthetes Lackmuspapier, erzeugt mit Salzsäure weisse Nebel und wirkt fast so ätzend wie Kalihydrat, indem schon ein Tröpfchen davon auf die Zunge gebracht einen brennenden Schmerz und lebhafte Entzündung bewirkt. Es lässt sich entzünden und verbrennt mit bläulicher Flamme. Mit Wasser vermischt es sich unter Erwärmung in jedem Verhältnisse und bildet damit eine etwas klebrige Lösung, aus welcher es sich jedoch beim Erhitzen vollständig verflüchtigen lässt. Das Aethylamin ist eine so starke Basis, dass es selbst das Ammoniak aus seinen Verbindungen ausscheidet und ebenso die meisten Metalloxyde.

Leitet man die Dämpfe des Aethylamins durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es zu Blausäure, Ammoniak, Wasserstoff und wenig Kohlenwasserstoffgas. Das Aethylamin kann Thonerdehydrat sehr leicht auflösen, daher giebt es wie das Kali mit Alaunlösung einen flockigen, im Uebermaasse von Aethylamin leicht löslichen Niederschlag, auch mit Kupferoxydsalzen giebt es im Uebermaasse wieder, doch etwas schwer lösliche Niederschläge. Lässt man Chlorgas auf Aethylamin einwirken, so entsteht neben Chlorwasserstoff-Aethylamin (s. unten) **Dichloräthylamin** = $C^4H^5Cl^2N$ als gelbe, leicht bewegliche, penetrant zum Thränen reizend riechende, bei 91° siedende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, deren Dämpfe beim Durchleiten durch eine glühende Röhre verpuffen. Wird das Dichloräthylamin mit Kalilauge gekocht, so zerfällt es langsam unter Entwicklung eines öligen Productes zu Chlorkalium und essigsaurem Kali. Bringt man Jod mit Aethylamin in Berührung, so scheidet sich **Dijodäthylamin** = $C^4H^5J^2N$ als dicke, blauschwarze, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit aus, welche durch Kali zersetzt wird.

Von den Verbindungen des Aethylamins sind folgende erwähnungswerth: Das **Chlorwasserstoff-Aethylamin** = C^4H^7N, HCl krystallisirt in grossen, leicht zerfliesslichen, bei 76—78° schmelzenden, bei 315—320° sublimirenden Blättern oder gestreiften Prismen. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag von **Aethylaminplatinchlorid** = $C^4H^7N, HCl + PtCl^2$, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung in schönen, dunkel orangegelben Tafeln krystallisirt. Ueberhaupt kann sich das Chlorwasserstoff-Aethylamin analog dem Salmiak mit sauren Chloriden zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen. Das **Schwefelwasserstoff-Aethylamin** = C^4H^7N, HS krystallisirt in leicht zerfliesslichen, farblosen, an der Luft gelb werdenden Blättern, deren wässerige Lösung frisch gefälltes Schwefelantimon aufzulösen vermag. Das **schwefelsaure Aethylamin** = $C^4H^7N, \widehat{HO}, SO^3$ ist eine gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse. Das **salpetersaure Aethylamin** = $C^4H^7N, \widehat{HO}, NO^5$ ist weiss, zerfliesslich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung brennbarer Gase. Das **oxalsaure Aethylamin** = $C^4H^7N, \widehat{HO}, C^2O^3$ krystallisirt in geraden rhombischen Prismen und verwandelt sich beim Erhitzen unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in das **Aethyloxamid** = $C^6H^6NO^2$, welches sich auch bei der Einwirkung des Aethylamins auf oxalsaures Aethyloxyd bildet, in Nadeln krystallisirt und sich vom Oxamid durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheidet. Das **essigsaure Aethylamin** = $C^4H^7N, \widehat{HO}, C^4H^3O^3$ ist eine weisse zerfliessliche Salzmasse.

Das **Diäthylamin** = $H(C^4H^5)^2N = C^8H^{11}N$ oder Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aethyl ersetzt sind, bildet sich in Verbindung mit Bromwasserstoff, wenn man Bromäthyl auf reines Aethylamin einwirken lässt. Aus der Bromwasserstoffverbindung, welche sich aus der gelben Lösung in Nadeln absetzt, kann man das reine Diäthylamin durch Destillation mit Kali als sehr flüchtige, leicht entzündliche, stark alkalische, in Wasser äusserst leicht lösliche Flüssigkeit erhalten.

Das **Triäthylamin** = $(C^4H^5)^3N = C^{12}H^{15}N$ oder Ammoniak, in welchem alle 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl ersetzt sind, bildet sich in Verbindung mit Bromwasserstoff als

eine in langen, faserigen Nadeln krystallisirende Substanz, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Diäthylamin mit Bromäthyl vermischt und das Gemenge zum Sieden erhitzt. Aus dieser Verbindung erhält man das reine Triäthylamin durch Destillation mit Kali als farblose, alkalisch reagirende, leicht entzündliche, flüchtige, nicht sehr leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit.

3. **Teträthylammonium** $= (C^4H^5)^4N = C^{16}H^{20}N$.

Bringt man zu wasserfreiem Jodäthyl über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin, so verwandelt sich die Mischung unter schwacher Erwärmung und Trübung nach wenigen Tagen in eine weisse, feste Krystallmasse. Setzt man aber die frisch bereitete Mischung in zugeschmolzenen Glasröhren (um Verluste zu vermeiden) einige Augenblicke in siedendes Wasser, so kommt dieselbe unter heftiger Einwirkung in's Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer schneeweissen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslichen, neutralen Masse, dem sogenannten **Teträthylammoniumjodid** $= C^{16}H^{20}N + J$ oder dem **Triäthylamin-Jodäthyl** $= (C^4H^5)^3N + C^4H^5J$, welch' letztere Annahme richtiger erscheint. Dieses entsteht auch direct bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Ammoniak.

Das Teträthylammoniumjodid zerfällt beim Erhitzen zu Triäthylamin und Jodäthyl; durch Kalilauge wird es dagegen erst beim Eindampfen zur Trockenheit in Folge der hierbei eintretenden hohen Temperatur zersetzt und unterscheidet sich hierdurch von dem Triäthylamin-Jodwasserstoff, welcher leicht durch Kali zersetzt wird. Digerirt man Teträthylammoniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und in dem zugesetzten Wasser ist **Teträthylammoniumoxyd** $= C^{16}H^{20}N + O$ (oder Triäthylamin-Aethyloxyd $= [C^4H^5]^3 N + C^4H^5O$) gelöst. Die wässerige Lösung des Teträthylammoniumoxydes kommt merkwürdiger Weise in ihren meisten Eigenschaften mit der wässerigen Lösung des Kalihydrates überein. Sie ist klar, farblos, reagirt stark alkalisch, wirkt scharf und ätzend, schmeckt ausserordentlich bitter, riecht im concentrirten Zustande laugenhaft, zerstört die Epidermis, verseift die Fette ebenso leicht wie Kalilauge, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, fällt die Metalloxyde aus ihren Salzen und giebt z. B. mit Thonerdesalzen einen gallertartigen, im Uebermaasse löslichen, mit Chromoxydsalzen dagegen einen grünlichen, im Uebermaasse unlöslichen Niederschlag. Dampft man die Lösung des Teträthylammoniumoxydes in der Siedhitze ein, so findet eine allmälige Zersetzung statt. Beim Eindampfen im leeren Raume dagegen erhält man erst sehr zerfliessliche, haarfeine Nadeln, welche aus der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure anziehen und zuletzt bildet sich eine weisse, halbfeste, leicht zerfliessliche und Kohlensäure aufnehmende Masse, das Teträthylammoniumoxydhydrat. Wird dieses auf 100° erhitzt, so zerfällt es unter Aufblähen zu Wasser, Triäthylamin und Elaylgas.

Das Teträthylammoniumoxyd lässt sich leicht direct mit den Säuren zu krystallisirbaren, in Wasser äusserst leicht löslichen, meist zerfliesslichen Salzen vereinigen. Das reine hypothetische Teträthylammonium $= (C^4H^5)^4N$ konnte weder durch einen galvanischen Strom, noch durch Kaliumamalgam abgeschieden werden und über seine, sowie über die Existenz aller sogenannten Ammoniumbasen lassen sich ganz dieselben Zweifel erheben wie über das Ammonium selbst (s. Führer in die unorg. Chem., S. 223).

4. **Methylotriäthylammonium** $= (C^4H^5)^3C^2H^3,N| = C^{14}H^{18}N$.

Auch diese Substanz ist nicht im isolirten Zustande bekannt, sondern nur in Verbindung mit den Combustoren, besonders mit Jod. Das **Methylotriäthylammoniumjodid** $= C^{14}H^{18}N + J$ oder wahrscheinlicher Triäthylamin-Jodmethyl $= (C^4H^5)^3N + C^2H^3J$ erhält man beim Erwärmen von Triäthylamin mit Jodmethyl. Es ist eine krystallinische, neutrale, in Wasser sehr leicht lösliche, ausserordentlich bitter schmeckende Substanz, welche bei der Digestion mit Silberoxyd zu Jodsilber und einer stark alkalisch reagirenden,

bitter schmeckenden Basis, die mit den Säuren krystallisirbare leicht lösliche Salze bildet, zerfällt.

5. **Aethyl mit Phosphor:**

Das Radical Aethyl kann mit dem Phosphor ähnliche Verbindungen bilden, wie das Methyl, doch sind diese nicht näher untersucht.

6. **Aethyl und Arsen:**

Auch zum Arsen verhält sich das Aethyl, wie in der neuesten Zeit *Landolt* durch seine ausgezeichnete Untersuchung bewiesen hat, ganz wie das Methyl. *Landolt* hat folgende drei Verbindungen dargestellt:

Arsenbiäthyl $= (C^4H^5)^2As$.
Arsentriäthyl $= (C^4H^5)^3As$.
Arsenäthylium $= (C^4H^5)^4As$ (ist hypothetisch).

Das **Arsenbiäthyl, Aethylkakodyl** $= (C^4H^5)^2As$ bildet sich, wenn man Arsennatrium, welches mit Quarzsand vermengt wird, um die Einwirkung zu mässigen, mit einem Ueberschusse von Jodäthyl behandelt, die Masse nach beendigter Einwirkung mit Aether auszieht, den ätherischen Auszug, welcher Arsenbiäthyl, Arsentriäthyl und Jodäthyl enthält, mit absolutem Alkohol versetzt und den Aether abdestillirt. Zu der alkoholischen Flüssigkeit setzt man sodann Wasser, wodurch das Arsenbiäthyl gefällt wird, während Jodarsenäthylium in der Lösung bleibt und aus derselben durch Verdunsten erhalten werden kann. Alle Operationen müssen in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt werden, um die Luft gänzlich abzuhalten. Das reine Arsenbiäthyl ist eine schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende, äusserst unangenehm durchdringend knoblauchartig riechende, in Wasser (ohne sich damit zu mischen) untersinkende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 185—190° siedende Flüssigkeit, welche, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, Sauerstoff aufnimmt und in eine fahle Flamme ausbricht, wobei weisse Dämpfe von arseniger Säure entwickelt werden.

Das Arsenbiäthyl ist sehr verbindungsfähig und lässt sich mit sämmtlichen Combustoren zu öligen, durch einen äusserst widerlichen, die Augen stark zu Thränen reizenden, lange anhaftenden Geruch, welcher Niesen, anhaltenden Schnupfen und Kopfschmerz bewirkt, ausgezeichneten Verbindungen vereinigen. Durch verdünnte Salpetersäure wird das Arsenbiäthyl in ein hellrothes beim Trocknen braun werdendes Pulver verwandelt. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen ein und es entweicht schweflige Säure. Das Arsenbiäthyl ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es bei Zusatz seiner alkoholischen Lösung zu salpetersaurem Silberoxyd sogleich metallisches Silber ausfällt. Auch Quecksilberoxyd wird dadurch zu Quecksilber reducirt, sowie die übrigen Verbrennungsproducte der sogenannten edlen Metalle.

Das **Arsentriäthyl** $= (C^4H^5)^3As$ bildet sich besonders, wenn man die bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Arseniknatrium erhaltene Masse sogleich einer trockenen Destillation unterwirft, wobei ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl übergeht, welches letztere durch fractionirte Destillation als leichter flüchtige Verbindung zuerst abdestillirt wird. Das reine Arsentriäthyl ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, sehr unangenehm knoblauchartig riechende, bei 140° siedende, doch hierbei eine geringe Zersetzung erleidende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von

1,151 spec. Gew. bei 16,7°. An der Luft raucht das Arsentriäthyl anfangs, erhitzt sich, entzündet sich jedoch nur selten freiwillig und verbrennt dann zu Wasser, Kohlensäure und arseniger Säure.

Lässt man eine ätherische Lösung von Arsentriäthyl bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so wird Sauerstoff absorbirt und nachdem der Aether verdampft ist, bleibt **Arsentriäthyloxyd** = $(C^4H^5)^3As + O^2$ als ölige, beinahe farblose, schwach knoblauchartig riechende, in Wasser untersinkende, nicht lösliche, mit Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit zurück. Lässt man diese an der Luft liegen, so trübt sie sich und oxydirt sich, jedoch ohne Feuererscheinung, höher. Bewahrt man sie in unvollkommen verschlossenen Gefässen auf, so verwandelt sie sich in schöne, tafelförmige, sauer reagirende, ganz geruchlose, mit Wasser zu einem Oele zerfliessende Krystalle, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Das Arsentriäthyloxyd ist eine Basis, doch ist bis jetzt nur eine Verbindung desselben mit Salpetersäure auf die Weise gewonnen worden, dass das reine Arsentriäthyl mit verdünnter Salpetersäure digerirt wurde. Wird das Arsentriäthyl mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so erfolgt Oxydation unter starker Feuererscheinung und Explosion. Kocht man das Arsentriäthyl in einem Kolben einige Zeit mit gewaschenen Schwefelblumen, so erhält man beim Erkalten der vom überschüssigen Schwefel abgegossenen Flüssigkeit, kleine, federartige, geruchlose, bitter schmeckende, in Alkohol, warmem Wasser und kochendem Aether leicht lösliche Krystalle von **Arsentriäthylsulfid** = $(C^4H^5)^3As + S^2$. Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl eine ätherische Jodlösung, so erhält man das **Arsentriäthyljodid** = $(C^4H^5)^3As + J^2$, eine sehr unbeständige, pulverförmige, gelbe Substanz. Eine Verbindung des Arsentriäthyl mit Chlor konnte nicht bestimmt dargestellt werden. Das Arsentriäthyl reducirt die concentrirte Schwefelsäure und entwickelt schweflige Säure, auf Silberoxyd und Quecksilberoxyd wirkt es nicht reducirend ein und unterscheidet sich dadurch besonders von dem Arsenbiäthyl.

Bringt man das Arsentriäthyl mit Jodäthyl in Berührung, so erstarrt das Gemenge, besonders in der Kälte, schon nach einigen Stunden zu einer in farblosen, langen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslichen, bitter schmeckenden, geruchlosen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche *Landolt* als das Jodid eines dem Ammonium (vergl. S. 607) entsprechenden, nicht im isolirten Zustande darstellbaren Radicales, des **Arsenäthyliums** = $(C^4H^5)^4As$ betrachtet. Diese Verbindung also = $(C^4H^5)^4As + J$ kann jedoch auch als **Jodäthyl-Arsentriäthyl** = $(C^4H^5)^3As + C^4H^5J$ betrachtet werden, was viel wahrscheinlicher ist. Salpetersäure scheidet aus derselben sogleich Jod ab, ebenso Schwefelsäure, welche zugleich noch Jodwasserstoff und schweflige Säure entwickelt. Beim Erhitzen zerfallen die Krystalle des sogenannten Arsenäthyliumjodids zu Pulver und es entwickeln sich weisse Dämpfe, welche sich freiwillig an der Luft entzünden, während zugleich Arsen sublimirt. Eine Ausscheidung von Jod wird nicht beobachtet. Digerirt man eine wässerige Lösung von Arsenäthyliumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd, so fällt Jodsilber nieder und beim Eindampfen der von diesem getrennten Flüssigkeit im luftleeren Raume, erhält man eine weisse, sehr stark alkalisch reagirende, aus der Luft Wasser und Kohlensäure anziehende, die Metalloxyde aus ihren Salzen wie Kali fällende Masse, das sogenannte **Arsenäthyliumoxyd** = $(C^4H^5)^4As,O$ oder **Aethyloxyd-Arsentriäthyl** = $(C^4H^5)^3As + C^4H^5O$.

7. Aethyl und Antimon:

Verbindungen von Aethyl mit Antimon lassen sich nach *Löwig* und *Schweizer* leicht erhalten, wenn man Jodäthyl mit Antimonkalium in Berührung bringt.

Die hauptsächlichste Verbindung, die hierbei entsteht, ist das **Stibäthyl, Stibtriäthyl** = $(C^4H^5)^3Sb$. Dieses wird auf die Weise erhalten, dass man Jodäthyl mit Antimonkalium, welches mit 2—3 Theilen feinem Quarzsand zerrieben ist, in einem kleinen Kolben mengt, und wenn die erste Einwirkung vorüber ist, in einem Strome von Kohlensäuregas, um die atmosphärische Luft abzuhalten, destillirt; wobei das Stibäthyl als wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht ziemlich stark brechende, unangenehm zwiebelartig riechende, bei —29° noch nicht erstarrende, bei 158—159° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, sich an der Luft unter Bildung

von dicken weissen Dämpfen freiwillig entzündende, mit blendend weisser, stark leuchtender Flamme verbrennende Flüssigkeit übergeht.

Durch rauchende Salpetersäure wird das Stibäthyl unter prachtvoller Feuererscheinung zerstört. Mit den Combustoren lässt es sich vereinigen. Lässt man eine weingeistige Lösung von Stibäthyl in lose verschlossenen Gefässen langsam verdunsten und zieht die hierbei zurückbleibende feste Masse mit Aether aus, so bleibt beim Verdampfen der ätherischen Lösung **Stibäthyloxyd** $= (C^4H^5)^3Sb + O^2$ als zähe, wasserhelle unkrystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger lösliche, stark bitter schmeckende, nicht sehr giftig wirkende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Entwicklung weisser, sich selbst entzündender Dämpfe sich zersetzende Masse. Kalium scheidet aus dem Stibäthyloxyd reines Stibäthyl ab, rauchende Salpetersäure zersetzt das Oxyd unter Feuererscheinung, verdünnte Salpetersäure löst es auf und vereinigt sich damit zu **salpetersaurem Stibäthyloxyd** $= (C^4H^5)^3Sb, O^2 + 2NO^5$, welches in schönen, bitter schmeckenden, bei 62° schmelzenden, grossen rhomboidalen Krystallen erscheint. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Stibäthyloxyd zu **schwefelsaurem Stibäthyloxyd** $= (C^4H^5)^3 Sb, O^2 + 2SO^3$, welches in kleinen, weissen, zerfliesslichen, bitter schmeckenden Krystallen erscheint. Sättigt man eine Auflösung von Stibäthyloxyd mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man beim Verdampfen der Lösung, das **Stibäthylsulfid** $= (C^4H^5)^3Sb + S^2$ als voluminöse, silberglänzende, luftbeständige, unangenehm riechende, erst etwas über 100° schmelzende, bitter schmeckende Krystallmasse. Das Stibäthylsulfid entsteht auch direct, wenn man Stibäthyl mit Schwefel in Berührung bringt. In ähnlicher Weise erhält man **Stibäthyljodid** $= (C^4H^5)^3Sb + J^2$ in farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bitter schmeckenden, bei 70° schmelzenden Krystallnadeln, wenn man Jod zu einer alkoholischen Lösung von Stibäthyl setzt. **Stibäthylchlorid** $= (C^4H^5)^3Sb + Cl^2$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das reine Stibäthyl, oder die Verbindungen desselben. Es erscheint als farblose, stark terpentinartig riechende, bitter schmeckende, bei 12° noch flüssig bleibende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,54 spec. Gew.

Lässt man eine ätherische Auflösung von Stibäthyl bei schwachem Luftzutritt langsam verdampfen, so bildet sich neben Stibäthyloxyd zugleich noch ein weisses, in Aether unlösliches Pulver, das **antimonigsaure Stibäthyloxyd** $= (C^4H^5)^3Sb, O^2 + 2SbO^3$. Diese Verbindung ist amorph, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Wird ihre kalt bereitete wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so verdickt sie sich wie Stärke zu einer kleisterartigen, nach dem Trocknen porcellanartigen, zerreiblichen Masse. Leitet man zu der wässerigen Lösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein hellgelber, höchst unangenehm mercaptanähnlich lange anhaftend riechender Niederschlag, der beim Erhitzen zu Schwefeläthyl und Schwefelantimon zerfällt.

8. Aethyl und Zinn:

Das Aethyl kann sich, wie besonders *Löwig* gezeigt hat, mit dem Zinn in mehreren verschiedenen Verhältnissen vereinigen, zu Verbindungen, welche mit den aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicalen vergleichbar sind, nur dass hier der Kohlenstoff durch Zinn, der Wasserstoff durch das Radical Aethyl ersetzt gedacht werden muss. *Löwig* hat bis jetzt folgende sogenannte **Zinnäthyle** abgeschieden:

1. Stannäthyl $= Sn(C^4H^5)$
2. Methylenstannäthyl $= Sn^2(C^4H^5)^2$ entspreche dem Methylen $= C^2H^2$
3. Elaylstannäthyl . . $= Sn^4(C^4H^5)^4$ „ „ Elayl . . $= C^4H^4$
4. Acetstannäthyl . . $= Sn^4(C^4H^5)^3$ „ „ Acetyl . $= C^4H^3$
5. Methylstannäthyl . $= Sn^2(C^4H^5)^3$ „ „ Methyl . $= C^2H^3$
6. Aethstannäthyl . . $= Sn^4(C^4H^5)^5$ „ „ Aethyl . $= C^4H^5$.

Die **Zinnäthyle** im Allgemeinen entstehen nach *Löwig*, wenn man mehr oder weniger Jodäthyl auf Zinnnatrium, welches durch verschiedene Quantitäten von Quarzsand vertheilt ist, einwirken lässt und die hierbei entstehende, gelbliche, staubig trockene, unerträglich riechende Masse mit Aether auszieht. Dieser nimmt die

gebildeten Zinnäthyle, welche theils frei, theils verbunden mit Jod vorhanden sind, auf und hinterlässt sie beim Verdampfen.

Die Zinnäthyle sind in Alkohol nicht oder nur wenig, in Aether leicht löslich, ihre Jodide lösen sich aber selbst in wässerigem Weingeist leicht. Versetzt man die ätherische Lösung der Zinnäthyle mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so fällt sogleich schwarzes metallisches Silber nieder. Die Zinnäthyle sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, in Wasser unlöslich; sie riechen schwach nach faulenden Früchten und theilen den Fingern den Geruch des Zinns auffallend stark mit; sie schmecken scharf brennend, rauchen nicht und entzünden sich nicht an der Luft. Mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, verbrennen sie mit leuchtender Flamme, Funkensprühen und Verbreitung eines weissen Rauches von Zinnoxyd. Die Zinnäthyle oxydiren sich beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung an der Luft theils zu weissen, amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, geruchlosen Pulvern, theils zu syrupdicken, nach einiger Zeit krystallisirenden, in Alkohol und Aether löslichen, intensiv senfölähnlich riechenden Massen. Die Zinnäthyle entzünden sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure unter Explosion. Mit den Combustoren vereinigen sie sich unter momentaner Entzündung.

1. **Zinnäthyl, Stannäthyl** = $Sn(C^4H^5)$. Dieses Radical wurde auch von *Frankland*, sowie von *Cahours* und *Riche* beim Behandeln von Jodäthyl mit metallischem Zinn in zugeschmolzenen Glasröhren bei 160—180° oder bei Einwirkung des Sonnenlichtes erhalten, wobei nach *Frankland* zugleich Aethylwasserstoffgas und Elaylgas frei werden. Das reine Stannäthyl ist eine dickölige, farblose, bei —12° nicht erstarrende Flüssigkeit von 1,558 spec. Gew. Bei 150° beginnt es zu sieden und zersetzt sich hierbei. Mit Sauerstoff bildet es das **Stannäthyloxyd** = $Sn(C^4H^5),O$, ein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht flüchtiges, entzündbares Pulver, welches sich mit den Säuren zu farblosen, krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwierig löslichen Salzen vereinigt. Mit Jod bildet das Stannäthyl das **Stannäthyljodid** = $Sn(C^4H^5),J$, welches in langen, farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, ohne Zersetzung sublimirenden Krystallen erscheint. Das **Stannäthylchlorid** krystallisirt ebenfalls in Nadeln, welche schon bei 30° schmelzen.

2. **Methylenstannäthyl** = $Sn(C^4H^5)^2$. Dieses ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt, es ist polymer mit dem Stannäthyl, sein Jodid = $Sn^2(C^4H^5)^2,J$ ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in tafelförmigen Krystallen.

3. **Elaylstannäthyl** = $Sn^4(C^4H^5)^4$ ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, vereinigt sich mit Sauerstoff zu **Elaylstannäthyloxyd** = $Sn^4(C^4H^5)^4,O$, einem weissen, amorphen, in Aether löslichen Pulver, welches mit den Säuren farblose, in Wasser unlösliche, fettig anzufühlende, eigenthümlich riechende Salze giebt. Das **Elaylstannäthyljodid** = $Sn^4(C^4H^5)^4,J$, krystallisirt in rhombischen, in Wasser nicht, in Alkohol und besonders in Aether löslichen, fürchterlich riechenden Tafeln.

4. **Acetstannäthyl** = $Sn^4(C^4H^5)^3$ konnte nicht rein erhalten werden. Sein Oxyd ist ein weisses, amorphes Pulver, welches mit den Säuren in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol leichter lösliche, krystallisirbare Salze giebt. Das **Acetstannäthyljodid** = $Sn^4(C^4H^5)J$, krystallisirt in ausgezeichnet schönen, sternförmig gruppirten, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, fast geruchlosen Nadeln.

5. **Methstannäthyl** = $Sn^2(C^4H^5)^3$, bildet sich in bedeutender Menge bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Zinnnatrium. Seine Verbindung mit Sauerstoff, das **Methstannäthyloxyd** = $Sn^2(C^4H^5)^3,O$, krystallisirt im Hydratzustande in schönen, durchsichtigen, säulenförmigen, schon unter 100° schmelzenden, ohne Zersetzung langsam sublimirenden, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich löslichen, deutlich alkalisch reagirenden, aus der Luft Kohlensäure anziehenden, ätzend penetrant schmeckenden Krystallen. Das Methstannäthyloxyd ist eine starke Basis; es scheidet Ammoniak, Magnesia und die schweren Metalloxyde aus ihren Verbindungen ab. Mit den Säuren bildet es in Alkohol und Aether leicht lösliche, mit Ausnahme des salpetersauren Salzes schön krystallisirende Verbindungen. Das **Methstannäthyljodid** = $Sn^2(C^4H^5)^3,J$ ist eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende, wasserhelle, durchdringend die Augen zu Thränen

reizend, senfölähnlich riechende, in Wasser wenig, in Weingeist leicht lösliche, bei 180—200° siedende, doch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfende Flüssigkeit von 1,850 spec. Gew.

6. **Aethstannäthyl** $= Sn^4 (C^4 H^5)^5$ bildet sich ebenfalls in bedeutender Menge. Seine Verbindung mit Sauerstoff, das **Aethstannäthyloxyd** $= Sn^4 (C^4H^5)^5 , O$ krystallisirt als Hydrat in warzenförmigen Drüsen, zeigt sonst in seinen Verhältnissen viele Aehnlichkeit mit den Methstannäthyloxyd. Das Aethstannäthyljodid $= Sn^4 (C^4H^5)^5 , J$ ist eine dickflüssige Flüssigkeit von 1,724 spec. Gew.

9. Aethyl und Blei:

Das Aethyl kann mit dem Blei ganz ähnliche Verbindungen bilden, wie mit dem Zinn. Schüttelt man nämlich nach *Löwig* Jodäthyl mit einer Legirung von 1 Thl. Natrium und 6 Thln. Blei, so beginnt in kurzer Zeit eine lebhafte Einwirkung und aus der gebildeten Masse können durch Aether eine Reihe von **Bleiäthylen** ausgezogen werden, welche sich jedoch wegen ihrer übereinstimmenden physikalischen Verhältnisse nicht trennen liessen. Diese Bleiäthyle sind vollkommen farblose, ziemlich dünnflüssige, ohne Zersetzung flüchtige, nicht besonders stark und eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, an der Luft nicht rauchende und nur wenn sie mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht werden entzündliche und unter Entwicklung eines starken Rauches von Bleioxyd verbrennende Flüssigkeiten. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzünden sie sich, mit Jod und besonders mit Brom in Berührung gebracht, explodiren sie mit grosser Heftigkeit. Lässt man ihre alkoholische oder ätherische Lösung freiwillig an der Luft verdampfen, so scheidet sich ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches pulverförmiges Oxyd aus, welches mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, während in der Lösung ein stark alkalisch reagirendes Oxyd, das Methplumbäthyloxyd $= Pb^2 (C^4 H^5)^3 , O$ bleibt, dessen Radical das **Methplumbäthyl** $= Pb^2 (C^4 H^5)^3$ sich bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Bleinatrium in grösster Menge bildet. Das Methplumbäthyloxyd ist weiss, krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt in höherer Temperatur und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren; seine Dämpfe erregen heftiges Niessen und bilden mit einem in Salzsäure getauchten Glasstabe weisse Nebel. Die wässerige Lösung schmeckt scharf ätzend uud bewirkt ein höchst unangenehmes Gefühl im ganzen Schlunde. Das Methplumbäthyloxyd fühlt sich schlüpfrig an wie Kalihydrat, zieht aus der Luft Kohlensäure an und bildet mit den Säuren sehr schön krystallisirende, weisse, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether lösliche Salze.

10. Aethyl und Quecksilber:

Frankland, welcher die Einwirkung des metallischen Quecksilbers auf das Jodäthyl beobachtete, konnte hierbei keine Verbindung von Aethyl mit Quecksilber erhalten, wie beim Methyl (s. S. 568).

11. Aethyl und Wismuth:

Destillirt man nach *Breed* Wismuthkalium mit Jodäthyl, so findet eine sehr heftige Explosion statt. Digerirt man aber reines Wismuthkalium bei Abschluss der Luft mit überschüssigem Jodäthyl, so findet eine lebhafte Einwirkung statt und aus der gebildeten Masse lässt sich durch Aether das **Bismäthyl, Wismuthäthyl** $= (C^4 H^5)^3 Bi$ ausziehen und kann aus der ätherischen Lösung durch

Wasser gefällt werden. Das Wismuthäthyl ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,82 spec. Gew. An der Luft bildet es dicke weisse Dämpfe, welche, selbst in geringer Menge eingeathmet, Brennen auf der Zunge bewirken; es entzündet sich freiwillig unter schwacher Explosion und Bildung eines gelben Dampfes von Wismuthoxyd. Es ist nicht in Wasser, schwierig in Aether, leicht in Alkohol löslich. Bei abgehaltener Luft erhitzt, beginnt es bei 50° zu sieden, wobei ein Wismuthfreies, mit heller Flamme brennendes Gas entweicht, während sich Wismuth abscheidet, und bei 160° explodirt es mit grosser Heftigkeit.

Das Bismäthyl spielt ganz die Rolle eines Radicales. Durch rauchende Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung und Explosion zersetzt. In verdünnter Salpetersäure ist es leicht auflöslich und hinterlässt nach dem Eindampfen reines salpetersaures Wismuthoxyd. In Chlorgas verbrennt es unter Abscheidung von Kohle. In Berührung mit Brom entzündet es sich.

12. Aethyl und Zink:

Das **Zinkäthyl** = $(C^4H^5)Zn$ bildet sich nach *Frankland* auf analoge Weise wie das Zinkmethyl (s. S. 568). Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. An der Luft entzündet es sich nur dann von selbst, wenn es in grösseren Massen damit in Berührung kommt, durch Wasser wird es sogleich zu Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzt. Mit den Combustoren vereinigt es sich direct.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Aethyl mit den meisten Metallen zu ähnlichen Radicalen vereinigen lässt.

5. Substitutionsproducte des Alkohols.

Substitutionsproducte des Radicales Aethyl werden hauptsächlich durch Einwirkung von Chlor und Brom auf den Aether (s. S. 580) und auf mehrere Aethyloxydsalze gebildet, wie an den betreffenden Stellen mitgetheilt wurde. Lässt man dagegen Chlorgas oder Brom auf den Alkohol selbst einwirken, so bilden sich keine wirklichen Substitutionsproducte, sondern neue eigenthümliche Verbindungen (s. unten), in welchen das Radical Aethyl nicht mehr angenommen werden kann.

6. Das Radical Aethyl im Alkohol wird zerstört.

Der Alkohol kann leicht durch verschiedene Agentien in Producte übergeführt werden, in welchen sich das Radical Aethyl nicht mehr annehmen lässt, wie aus Folgendem hervorgeht:

Leitet man Alkohol durch eine stark glühende Röhre, so wird derselbe unter Abscheidung von Kohle und Bildung brennbarer Gase vollständig zerstört. Leitet man nach *Berthelot* den Alkoholdampf durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte glühende Porzellanröhre, so entweichen hauptsächlich Kohlenoxydgas, Elaylgas, Sumpfluft, etwas Wasserstoffgas und zugleich bilden sich Benzol, Naphtalin, Phenol, Aldehyd und viele andere nicht näher ermittelte Producte. Leitet man die Alkoholdämpfe über

ein glühendes Gemenge von Kalihydrat und Aetzkalk, so bildet sich essigsaures Kali.

Der Alkohol ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass er durch Einwirkung verschiedener oxydirend wirkender Stoffe leicht 2 Aeq. Wasser verliert und in Verbindungen übergeht, welche das Radical Aethyl = C^4H^3 enthalten, in Aldehyd (s. S. 171) und in Essigsäure (s. S. 160). Solchen Einfluss üben z. B. aus: reines Sauerstoffgas in höherer Temperatur, Chlorsäure, Chromsäure, verschiedene als Fermente wirkende Körper, wie Holzkohle, Buchenholzspähne (vergl. S. 160) und besonders auch fein vertheiltes Platin. Bringt man in einem Ballon wasserfreien Alkohol mit Platinschwamm so zusammen, dass sich die beiden Körper nicht unmittelbar berühren, indem sonst der Platinschwamm unter Erglühen allen Alkohol sogleich in Essigsäure überführen würde, so bildet sich neben Aldehyd und Essigsäure noch ein eigenthümliches Product, das sogenannte **Acetal** = $C^{12}H^{14}O^4(C^6H^7O^2)$ als farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich angenehm ätherisch riechende, erfrischend schmeckende, bei 104—106° siedende Flüssigkeit von 0,821 spec. Gew. Dieses löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; durch Platinschwamm und oxydirende Stoffe wird es vollständig erst in Aldehyd und zuletzt in Essigsäure umgewandelt.

Erwärmt man Alkohol mit Chlorkalk, so bildet sich Chloroform (s. S. 157). Destillirt man Alkohol mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, so bildet sich hauptsächlich Aldehyd nebst etwas Ameisensäure und Essigsäure.

Lässt man trockenes Chlorgas auf wasserfreien Alkohol einwirken, so entweicht viel Chlorwasserstoffgas, es entsteht zuerst Aldehyd und zuletzt bildet sich, besonders beim Erwärmen, eine syrupdicke Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Alkohol, Chlorwasserstoff und einer neuen Substanz, dem Chloral, ist. Aus dieser Flüssigkeit erhält man das **Chloral** = HO,C^4Cl^3O durch Destillation derselben mit dem dreifachen Gewichte Schwefelsäure und Rectification des Destillates über wenig gebranntem Kalk; das reine Chloral ist eine wasserhelle, dicke, eigenthümlich die Augen zu Thränen reizende, fast geschmacklose, auf Papier bald wieder verschwindende Fettflecke erzeugende, bei 94° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, neutrale Flüssigkeit von 1,502 spec. Gew. Es löst Phosphor, Schwefel und viele andere Körper auf.

Bringt man das Chloral mit wenig Wasser in Berührung oder lässt man dasselbe in feuchter Luft liegen, so erhitzt es sich und verwandelt sich rasch in eine weisse, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat wieder reines Chloral liefert und **Chloralhydrat** = $HO,C^4Cl^3O + aq.$ ist. Lässt man dieses Chloralhydrat einige Zeit mit Wasser in Berührung, so verwandelt es sich in einen weissen, flockigen, fettig anzufühlenden, ätherisch riechenden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper, das **unlösliche Chloral** = $C^{12}H^4O^8Cl^6$. Uebergiesst man das Chloral mit rauchender Salpetersäure, oder erwärmt man dasselbe mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so wird es in **Chloressigsäure** (s. S. 166) verwandelt. Durch Kalihydrat wird das Chloral unter Bildung von Chloroform zersetzt.

Setzt man zu wasserfreiem Alkohol allmälig Brom hinzu, so bildet sich **Bromal** = HO,C^4Br^3O als ölige, durchdringend die Augen zu Thränen reizend riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser, ausgezeichnet schöne, grosse, farblose Krystalle von **Bromalhydrat** = $HO,C^4Br^3O + aq.$ giebt.

Behandelt man Alkohol mit Jod, so wird Jodoform (s. S. 159) gebildet.

Erwärmt man Alkohol mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht Knallsilber (s. S. 59) oder Knallquecksilber (s. S. 58).

Fällt man nach *Sobrero* eine Lösung von Quecksilberchlorid in 40grädigem Alkohol durch einen reichlichen Ueberschuss einer weingeistigen Kalilösung, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, welcher dadurch ausgezeichnet ist, dass er beim Erhitzen auf 200° sehr heftig und ohne einen Rückstand zu hinterlassen abbrennt. Dieser Niederschlag besteht aus Quecksilber, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch ist seine Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt. Ein ähnliches Product erhält man, wenn man Weingeist zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd setzt und das Gemenge gelinde erwärmt, wobei sich eine Verbindung in weissen microscopischen Krystallen ausscheidet, welche beim Erhitzen ohne Detonation explodirt und sich in Salzsäure vollständig unter Entwicklung einer flüchtigen, stechend riechenden Substanz auflöst.

Verbindungen: Der Weingeist verhält sich in chemischer Beziehung sehr indifferent; dennoch kann er mit einigen sauren Chloriden und Sauerstoff-Salzen Verbindungen bilden, sogenannte **Alkoholate**. So erhält man z. B. das Alkoholat der salpetersauren Magnesia nach *Chodnew*, wenn man salpetersaure Magnesia bei 20° in Alkohol von 0,795 spec. Gew. auflöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, siedend heiss filtrirt und in einem wohlverschlossenen Gefässe abkühlen lässt, wobei sich eine weisse, fettige, in der Wärme schmelzende Masse $= MgO,NO^5 + 3(C^4H^6O^2)$ ausscheidet. Zwei Alkoholate von Chlorcalcium bilden sich, wenn man Chlorcalcium in Alkohol von 0,795 spec. Gew. auflöst und die Lösung mehrere Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäurehydrat stehen lässt. Zuerst scheidet sich eine talgartige krystallinische Masse $= CaCl + 2(C^4H^6O^2) + 2aq.$ aus, während der letzte Theil zu einer festen, weichen, weissen Verbindung $= CaCl + 2(C^4H^6O^2)$ erstarrt.

3. Propylalkohol, Tritylhydrat, Propyloxydhydrat $= C^6H^8O^2 = C^6H^7O,HO$.

Aequivalent = 60.

Der Propylalkohol ist in der neuesten Zeit von *Chancel* in den Rückständen des Trester-Alkohols aufgefunden worden. Er ist eine vollkommen wasserhelle, leicht bewegliche, in Wasser

leicht lösliche, doch nicht in jedem Verhältnisse damit mischbare, bei 96° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit von angenehmem berauschendem Fruchtgeruch. Er ist leichter als Wasser.

Mit Schwefelsäurehydrat vereinigt er sich zu **Propylätherschwefelsäure** $= HO, C^6H^7O, 2SO^3$, welche mit den Metalloxyden krystallisirbare Salze bildet, von welchen das Kalisalz $= KO, C^6H^7O, 2SO^3$ in langen Nadeln krystallisirt. Die übrigen Verhältnisse dieses Alkohols sind sonst noch nicht bekannt. Erwähnungswerth ist, dass das Radical des Propylalkohols, das Propyl $= C^6H^7$, in einer Verbindung bekannt ist, in welcher es als Substitut für 1 Aeq. Wasserstoff im Ammoniak eingetreten ist. Diese Verbindung ist das **Propylamin** $= H^2(C^6H^7)N = C^6H^9N$; da jedoch das Propylamin metamer mit dem Trimethylamin (s. S. 563) ist, so lässt sich schwer entscheiden, ob das, was man bis jetzt als Propylamin betrachtet hat, nicht stets Trimethylamin gewesen ist. Es sind wenigstens bis jetzt noch keine bestimmten Merkmale des Propylamins mitgetheilt worden.

Als Stickstoffbutyryl ist auf S. 179 eine Verbindung beschrieben worden, welche man auch als Cyanpropyl $= C^6H^7, C^2N$ betrachten könnte.

4. Butylalkohol, Butyloxydhydrat $= C^8H^{10}O^2 = C^8H^9O, HO$.

Aequivalent = 74.

Der Butylalkohol ist in der neuesten Zeit von *Wurtz* im Kartoffelfuselöl entdeckt worden. Derselbe geht bei der fractionirten Destillation desselben zuerst über, doch soll er nicht in jedem Fuselöle vorkommen. Der Butylalkohol ist eine vollkommen farblose, das Licht stark brechende, nicht sehr angenehm weinartig riechende, bei 112° siedende Flüssigkeit. Er ist leichter als Wasser.

Wird der Butylalkohol mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, so geht er unter Wasserstoffgasentwicklung in Buttersäure (s. S. 176) über. Mischt man Butylalkohol mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht **Butylätherschwefelsäure**, welche mit Kali ein in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen krystallisirendes Salz $= KO, C^8H^9O, 2SO^3$ giebt. Destillirt man das butylätherschwefelsaure Kali mit cyansaurem Kali und behandelt das Destillat, welches cyansaures Butyloxyd enthält, mit Kalilauge, so bildet sich eine flüchtige Basis, das **Butylamin** $= H^2(C^8H^9)N = C^8H^{11}N$, dessen Chlorwasserstoff-Verbindung mit Platinbichlorid ($PtCl^2$) ein in schönen, goldgelben, in wasserfreiem Alkohol löslichen Blättchen krystallisirendes Salz $= C^8H^{11}N, HCl + PtCl^2$ giebt. Das Butylamin ist metamer mit dem Diäthylamin (s. S. 606) und vielleicht identisch mit dem Petinin (siehe dieses bei den organischen Basen). Wie schon auf S. 182 mitgetheilt worden ist, hat

Kolbe bei der Electrolyse des baldriansauren Kalis eine ätherische Flüssigkeit erhalten, deren Hauptbestandtheil nach ihm sogenanntes **Valyl** = C^8H^9 ist. Dieses könnte als das Radical des Butylalkohols betrachtet werden, und würde dann **Butyl** zu nennen sein.

5. Valylalkohol, Amylalkohol, Amyloxydhydrat, Amylgeist, Kartoffelfuselöl = $C^{10}H^{12}O^2$ = $C^{10}H^{11}O,HO$.

Aequivalent 88.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der Amylalkohol wird nicht fertig gebildet in der Natur angetroffen. Er entsteht bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, gleichzeitig mit dem gewöhnlichen Alkohol und bildet somit einen Bestandtheil der rohen Branntweine, besonders des Kartoffelbranntweins. Unterwirft man den letztern einer Destillation, so geht erst der Alkohol über, während in den letzten Theilen des Destillates besonders der Amylgeist ist. Dieser wird mit Wasser gewaschen, mit Kalistücken geschüttelt und nochmals rectificirt.

Der Amylgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, ausserordentlich unangenehm lange anhaftend ekelerregend riechende, brennend und unangenehm schmeckende, bei 132—133° siedende, leicht entzündliche, mit blauer Flamme verbrennende, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 0,818 spec. Gew. Innerlich genossen wirkt der Amylgeist berauschend und giftig.

Umsetzungen und Zersetzungen: Bei den Umwandlungen des Amylgeistes sind dieselben Momente zu unterscheiden, wie bei der Umwandlung der Alkohole (s. S. 545) überhaupt, oder des Methylalkohols (s. S. 549) oder des Aethylalkohols (s. S. 575). Entweder wird das Radical Amyl = $C^{10}H^{11}$ für sich in Freiheit gesetzt, oder seine Verbindung mit Sauerstoff, das Amyloxyd = $C^{10}H^{11}O$, wird abgeschieden, theils rein, theils in Verbindung mit Säuren; oder das Radical Amyl wird an andere Körper, theils an Combustoren, theils an verbrennliche Elemente gebunden, oder der Amylalkohol wird in Baldriansäure umgewandelt, überhaupt gänzlich zerstört.

1. Amyl = $C^{10}H^{11}$ = Am.

Das reine Radical Amyl ist zuerst von *Kolbe* bei der Electrolyse des capronsauren Kalis (s. S. 186) erhalten worden (überhaupt zersetzen sich die Kalisalze der der Ameisensäure-Reihe angehörenden Säuren bei der Electrolyse zu kohlensaurem Kali und zu einem Alkohol-Radicale, welches 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthält als die

ursprüngliche Säure). In der neueren Zeit hat *Frankland* das Amyl auch direct dargestellt, durch Zersetzung des Jodamyls mit Zink oder Zinkamalgam. Zu diesem Behufe wird das Jodamyl am besten mit einem Gemenge von Zink und Zinkamalgam einige Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 160—180° erhitzt, hierauf wird die Glasröhre geöffnet, etwas Kalium hineingebracht, dann wieder zugeschmolzen und nochmals eine Stunde lang auf 180° erhitzt. Man öffnet abermals, verbindet die Glasröhre mit einer gut abgekühlten Vorlage und erwärmt erst nur auf 80°, bis nichts mehr entweicht; dann legt man eine frische Vorlage an und erhitzt bis 155°. Was nun übergeht, ist das Amyl, eine farblose, leicht bewegliche, schwach ätherartig riechende, brennend schmeckende, bei —30° dick und ölartig doch nicht fest werdende, bei 155° siedende Flüssigkeit von 0,7704 spec. Gew. Das Amyl lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden, sein Dampf brennt mit weisser russender Flamme, es ist in Wasser nicht, dagegen in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löslich. Von rauchender Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von rauchender Salpetersäure in der Wärme nur langsam oxydirt.

2*a*. Amyloxyd, Amyläther $= C^{10}H^{11}O = AmO$.

Das Amyloxyd wird nach *Balard* beim Behandeln von Chloramyl mit einer weingeistigen Kalilösung unter Mitwirkung von Wärme und Druck erhalten. Nach *Rieckher* bildet es sich auch bei der Destillation des Amylakohols mit Schwefelsäurehydrat. Es erscheint als eine angenehm riechende, neutrale, bei 111° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Lässt man Chlorgas im directen Sonnenlichte auf den Amyläther einwirken, so entstehen sehr viele verschiedene Producte, besonders anderthalb Chlorkohlenstoff, Chloraldehyd (s. S. 580), Chloressigsäure und Baldriansäure, sowie auch chlorhaltige Zersetzungsproducte der letzteren.

2*b*. Amyloxydsalze.

1. Amylalkohol und Schwefelsäure:

Vermischt man gleiche Theile von Amylalkohol und Schwefelsäure mit einander, so erwärmt sich das Gemenge sehr stark und es bildet sich nach einiger Zeit die **Amylätherschwefelsäure, zweifach schwefelsaures Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, 2SO^3, HO$. Diese erhält man rein, wenn man die Flüssigkeit erst mit kohlensaurem Baryt sättigt, die erhaltene Lösung von amylätherschwefelsaurem Baryt abfiltrirt, zur Krystallisation eindampft, die Krystalle des Barytsalzes wieder in Wasser löst und vorsichtig durch Schwefelsäure zersetzt, wobei aller Baryt als schwefelsaurer Baryt niederfällt, während in der Lösung die Amylätherschwefelsäure bleibt, welche beim Eindampfen unter der Luftpumpe als syrupdicke, farblose Flüssigkeit erhalten wird. Dieselbe reagirt sehr stark sauer und ist in jedem Verhältnisse in Wasser und Alkohol auflöslich. Sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf, zersetzt sich leicht beim

Stehen an der Luft und zwar um so leichter, je concentrirter sie ist. Ihre Salze sind fast alle neutral, krystallisirbar, in Wasser ohne Ausnahme, in Alkohol meistens, in Aether theilweise löslich; sie schmecken bitter, fühlen sich fett- und seifenartig an, zersetzen sich sowohl fest als in ihren Lösungen leicht an der Luft unter Bildung von Amylalkohol und schwefelsaurem Salze. Beim Erhitzen über 100° zerfallen sie ebenfalls unter Entwicklung brennbarer Gase. Das amylätherschwefelsaure Kali = $KO,C^{10}H^{11}O,2SO^3+aq.$ krystallisirt in seidenglänzenden, weissen, zu Warzen gruppirten Nadeln. Der amylätherschwefelsaure Baryt = $BaO,C^{10}H^{11}O,2SO^3+2aq.$ krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln. Die amylätherschwefelsaure Kalkerde = $CaO,C^{10}H^{11}O,2SO^3+2aq.$ krystallisirt in kleinen, warzenförmigen, farblosen, an der Luft verwitternden Aggregaten. Das amylätherschwefelsaure Bleioxyd = $PbO,C^{10}H^{11}O,2SO^3+aq.$ bildet kleine farblose Krystallnadeln.

Erhitzt man die ätherschwefelsaure Kalkerde über 100°, so wird sie weich, schwärzt sich und entwickelt neben Kohlensäure und schwefliger Säure ein brennbares Gas. Dieses letztere ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, von welchen sich einige beim Durchleiten durch Kalkmilch und Auffangen über Wasser auf dem Wasser condensiren. *Kekulé* hat den verdichteten Theil untersucht und glaubt, dass derselbe ein Gemenge von Amyläther und Amylen = $C^{10}H^{10}$ (s. unten, vollständige Zersetzungen des Amylalkohols) sei.

2. Amylalkohol und Salpetersäure:

Erwärmt man Amylalkohol mit Salpetersäure in einem Destillationsapparate, so tritt bald eine heftige Einwirkung ein und es geht **salpetrigsaures Amyloxyd** = $C^{10}H^{11}O,NO^3$ als schwach gelblich gefärbte, bei 96° siedende Flüssigkeit über. Dieselbe Verbindung erhält man nach *Rieckher* auch wenn man salpetrige Säure in Amylalkohol leitet.

Das **salpetersaure Amyloxyd** = $C^{10}H^{11}O,NO^5$ bildet sich nach *Rieckher* bei der Destillation des Amylalkohols mit Salpetersäure, bei Zusatz von etwas Harnstoff. Nach *Hofmann* siedet es bei 148° und besitzt ein spec. Gew. = 0,994 bei 10° C.

3. Amylalkohol und Borsäure:

Erhitzt man 2 Thle. Amylalkohol mit 1 Thl. Borsäure in einer Retorte auf 180°, zieht den Rückstand mit Aether aus und dampft die ätherische Lösung ein, bis der Rückstand eine Temperatur von 250° angenommen hat, so bleibt das **borsaure Amyloxyd** = $C^{10}H^{11}O,BO^3$ als durchsichtige, glasartige, beim Erhitzen auf 200° weich und zähe werdende, entzündbare, mit grüner Flamme brennende Masse zurück.

4. Amylalkohol und Kieselsäure:

Lässt man auf Amylalkohol Chlorsilicium ($SiCl^2$) einwirken und destillirt das Gemenge, so erhält man das **basisch kieselsaure Amyloxyd** = $2(C^{10}H^{11}O)+SiO^2$ als farblose, schwach riechende, in Aether, Alkohol und Amylgeist in jedem Verhältnisse, in Wasser nicht lösliche, bei 320—332° siedende und ohne Zersetzung flüchtige, leicht entzündliche, mit langer weisser Flamme brennende Flüssigkeit.

5. Amylalkohol und Kohlensäure:

Der Amylgeist wird von der Kohlensäure selbst nicht verändert; dennoch bildet sich bei mehreren Zersetzungen **kohlensaures**

Amyloxyd = $C^{10}H^{11}O, CO^2$ als farblose, bei 224—226° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,9144 spec. Gew. Destillirt man z. B. oxalsaures Amyloxyd (s. unten) mit Kalium oder Natrium, so erhält man unter den Zersetzungsproducten das kohlensaure Amyloxyd und in noch grösserer Menge bildet sich das letztere nach *Medlock,* wenn man Phosgengas zu Amylalkohol leitet, wobei unter heftiger Einwirkung eine unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit entsteht. Diese wird zur Entfernung des Chlorwasserstoffes mit Bleioxyd geschüttelt, über Chlorcalcium entwässert, destillirt und das zuletzt bei 224° übergehende kohlensaure Amyloxyd aufgefangen. Eine Verbindung von Amyloxyd mit Chlorkohlensäure konnte *Medlock* nicht erhalten.

Erwärmt man das kohlensaure Amyloxyd mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird sogleich Amylalkohol abgeschieden und es bildet sich kohlensaures Kali. Lässt man Ammoniak auf kohlensaures Amyloxyd einwirken, so entsteht unter lebhaftem Aufwallen **Amylurethan, carbamilsaures Aethyloxyd** = $C^{12}H^{13}NO^4 = C^{10}H^{11}, H^2N + 2CO^2$ eine in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, in seidenglänzenden, irisirenden Nadeln krystallisirende, bei 60° schmelzende, bei 220° ohne Zersetzung sublimirende Substanz, welche bei der Destillation mit Aetzbaryt unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und einem angenehm riechenden flüchtigen Oele (Amylalkohol ?) zersetzt wird. Nach *Wurtz* bildet sich das Amylurethan auch in grosser Menge, wenn man flüssiges Chlorcyan zu Amylalkohol hinzusetzt.

6. Amylalkohol und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff CS^2):

Reibt man nach *Desains* Kalihydrat mit Amylalkohol zusammen und setzt hierzu unter beständigem Reiben, Schwefelkohlenstoff (überschüssiger Amylalkohol ist zu vermeiden), so bildet sich sogleich **amylsulfokohlensaures** oder **xanthamylsaures Kali** = $KO(C^{10}H^{11}O, CS^2) + CS^2$ in kleinen, weissen, fettig anzufühlenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Schuppen.

Uebergiesst man das xanthamylsaure Kali mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich die **Amylsulfokohlensäure, Xanthamylsäure** = $HO, C^{10}H^{11}O, 2(CS^2)$ als farblose, ölige, sehr unangenehm durchdringend riechende, die Haut tief gelb färbende Flüssigkeit aus. Wird xanthamylsaures Kali mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zu einem Teige angerührt und hierzu Jod gesetzt, so bildet sich Jodkalium und eine gelbe ölige Flüssigkeit, das **Amylbioxysulfocarbonat** = $C^{10}H^{11}O^2 + 2CS^2$. Digerirt man das Amylbioxysulfocarbonat mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bei gelinder Wärme, so scheidet sich Schwefel aus und man erhält zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwere ölige, welche durch ein nasses Filter von der leichten wässerigen getrennt wird. Die schwere ölige Schichte ist **Xanthamylamid** = $C^{12}H^{13}NS^2O^2$, eine gelbe, ölige, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, leicht entzündliche, mit heller gelber Flamme verbrennende Flüssigkeit, welche bei 184° in's Kochen kommt und sich dabei zu Amylmercaptan (s. unten) und zu Cyanurensäure zersetzt. Wird das Xanthamylamid mit Barythydrat gekocht, so zerfällt es unter Ammoniak-Entwicklung zu Amylalkohol und Schwefelcyanbaryum. Auch von Chlor, Brom und Jod wird das Xanthamylamid zersetzt. Die von dem öligen Xanthamylamid abfiltrirte wässerige Lösung ist eine Auflösung von **xanthamylsaurem Ammoniak** = $H^3N, \widehat{HO}, C^{10}H^{11}O, 2CS^2$, welches durch Verdunstung in langen, farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Dasselbe zersetzt sich jedoch ausserordentlich leicht unter Ausscheidung einer öligen Flüssigkeit.

Destillirt man das Amylbioxysulfocarbonat für sich, so beginnt es bei 187° zu sieden und es geht eine amberfarbige, stark riechende Flüssigkeit, der **Amyloxyd-Schwefelkohlenstoff** = $C^{10}H^{11}O, CS^2$ über.

Destillirt man das xanthamilsaure Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man **xanthamylsaures Aethyloxyd** = $C^4H^5O, C^{10}H^{11}O + 2CS^2$, und destillirt man das xanthamylsaure Kali mit methylätherschwefelsaurem Kali, so entsteht das **xanthamylsaure Methyloxyd** = $C^2H^3O, C^{10}H^{11}O + 2CS^2$.

7. Amylalkohol und Cyansäure:

Destillirt man ein inniges Gemenge von 2 Thln. amylätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. cyansaurem Kali, so erhält man das **cyansaure Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{2}NO$, eine ziemlich dünnflüssige, bei ungefähr 100° siedende Flüssigkeit.

Löst man das cyansaure Amyloxyd in wässerigem Ammoniak auf und verdampft die Lösung, so erhält man farblose, verlängerte Krystallblättchen von **Amyl-Harnstoff** $= C^{2}H^{3}(C^{10}H^{11})N^{2}O^{2} = C^{12}H^{14}N^{2}O^{2}$. Dieser giebt mit Salpetersäure eine krystallinische luftbeständige Verbindung. Lässt man Amylamin (s. unten) auf cyansaures Aethyloxyd (s. S. 590) einwirken, so entsteht der **Aethylamyl-Harnstoff** $= C^{2}H^{2}(C^{4}H^{5})(C^{10}H^{11})N^{2}O^{2}$.

8. Amylalkohol und Oxalsäure:

Wenn man Amylalkohol mit einem Ueberschusse von Oxalsäure erhitzt, so scheidet sich auf der Oberfläche des Gemenges eine ölige, sauer reagirende Flüssigkeit ab, welche als **Amyloxydoxalsäurehydrat** $= HO, C^{10}H^{11}O, 2C^{2}O^{3}$ betrachtet werden kann und welche mit den Basen schön krystallisirende Salze bildet. Wird diese Flüssigkeit auf 262° erhitzt, so scheidet sich Oxalsäure aus und es destillirt **neutrales oxalsaures Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{2}O^{3}$ als ölige, stark und unangenehm nach Wanzen riechende Flüssigkeit von 0,85 spec. Gew. über. Wird das oxalsaure Amyloxyd mit Ammoniak übergossen, so zerfällt es zu Oxamid und Amylgeist.

9. Amylalkohol und Weinsäure:

Wenn man Amylalkohol mit Weinsäure destillirt, so scheinen sich verschiedene Verbindungen zu bilden, von welchen im Rückstand die bis jetzt allein bekannte **Amylätherweinsäure** $= HO, C^{10}H^{11}O, 2(C^{4}H^{2}O^{5})$ als syrupdicke, unerträglich bitter schmeckende, mit den Metalloxyden krystallisirbare Salze bildende Flüssigkeit zurückbleibt.

10. Amylalkohol und Essigsäure:

Wenn man ein Gemenge von 2 Thln. essigsaurem Kali, 1 Thl. Amylalkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure einer Destillation unterwirft, so erhält man das **essigsaure Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{4}H^{3}O^{3}$ als eine sehr leicht bewegliche, durchsichtige, farblose, sehr angenehm aromatisch nach Birnen riechende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei 133° siedende Flüssigkeit, welche auf dem Wasser schwimmt und welche mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol verdünnt, unter dem Namen Birnöl, *Pear-oil*, zur Darstellung der parfümirten Confituren benutzt wird.

Lässt man Chlorgas auf das essigsaure Amyloxyd einwirken, so bildet sich das **essigsaure Amylbichloroxyd** $= C^{10}H^{9}Cl^{2}O, C^{4}H^{3}O^{3}$, eine farblose, ziemlich bewegliche, in Wasser untersinkende, angenehm riechende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit.

11. Amylalkohol und Buttersäure:

Bei der Destillation von buttersaurem Kali mit Amylalkohol und Schwefelsäure entsteht das **buttersaure Amyloxyd**, eine aromatisch riechende, noch nicht näher bekannte Flüssigkeit, welche vielleicht ein Hauptbestandtheil des als *Cognac-oil* zur Darstellung des künstlichen Cognacs in den Handel vorkommenden Productes ist.

12. Amylalkohol und Baldriansäure:

Bei der Destillation des baldriansauren Kalis mit Amylalkohol und Schwefelsäure erhält man das **baldriansaure Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{10}H^{9}O^{3}$, eine farblose, bei etwa 190° siedende, lieblich nach Aepfeln

riechende Flüssigkeit, welche als *Apple-oil*, Aepfelöl, zum Parfümiren der Confituren benutzt, doch dann mit dem 5—6fachen Volumen Weingeist verdünnt wird.

13. Amyalkohol und Palmitinsäure:

Wird nach *Duffy* eine Lösung von Natrium in Amylalkohol mit Palmitin (s. S. 215) erwärmt, so lässt sich aus dem Rückstande durch Aether das **palmitinsaure Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{32}H^{31}O^{3}$ ausziehen. Dasselbe ist eine krystallinische, bei 13,5° schmelzende Verbindung, deren alkoholische Lösung in einer Kältemischung gallertartig wird, ohne etwas Krystallinisches abzuscheiden.

14. Amylalkohol und Stearinsäure:

Duffy hat **stearinsaures Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{36}H^{35}O^{3}$ beim Erwärmen einer Lösung von Natrium in Amylalkohol mit Stearin (s. S. 216) erhalten. Dasselbe schmilzt bei 25,5°.

15. Amylalkohol und Benzoësäure:

Das **benzoësaure Amyloxyd** $= C^{10}H^{11}O, C^{14}H^{5}O^{3}$ ist nach *Rieckher* eine bei 252—254° siedende Flüssigkeit.

16. Amylalkohol mit Kalium oder Natrium:

Lässt man auf reines Kalium Amylalkohol einwirken, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung **Amyloxyd-Kali** $= KO, C^{10}H^{11}O$. Bei der Einwirkung des Amylalkohols auf Natrium bildet sich **Amyloxyd-Natron** $= NaO, C^{10}H^{11}O$.

Bringt man mit Amyloxyd-Natron Jodäthyl in Berührung, so entsteht **Aethylamyl-Aether** $= C^{4}H^{5}O, C^{10}H^{11}O = C^{14}H^{16}O^{2}$, eine bei 112° siedende Flüssigkeit. Lässt man Jodmethyl auf Amyloxyd-Natron einwirken, so bildet sich der **Methylamyl-Aether** $= C^{2}H^{3}O, C^{10}H^{11}O = C^{12}H^{14}O^{2}$, eine bei 92° siedende Flüssigkeit.

3. Amyl mit den Combustoren Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Cyan.

1. **Chloramyl** $= C^{10}H^{11}Cl$.

Sättigt man Amylalkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgase und erhitzt die erhaltene grün gefärbte Flüssigkeit, so destillirt das Chloramyl als farblose, ziemlich angenehm aromatisch riechende, entzündbare, mit grüner Flamme brennende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 102° siedende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit über.

Das Chloramyl wird durch Chlorgas zersetzt und in Substitutionsproducte von starkem campherartigem Geruche übergeführt; doch sind diese zur Zeit noch nicht genau studirt.

2. **Bromamyl** $= C^{10}H^{11}Br$.

Das Bromamyl wird durch Destillation von Amylgeist mit Brom und Phosphor erhalten. Es ist eine farblose, scharf schmeckende, gewürzhaft knoblauchähnlich riechende, schwer entzündliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit.

3. **Jodamyl** $= C^{10}H^{11}J$.

Zur Darstellung des Jodamyls löst man allmälig 4 Thle. Jod in 7 Thln. reinem Amylalkohol auf und führt vor jedem neuen Zusatz von Jod ein Stück Phosphor in die Flüssigkeit ein, bis diese farblos geworden ist. Die erhaltene dickliche Flüssigkeit wird destillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und

nochmals entweder für sich oder wenn es braun gefärbt ist, über etwas Quecksilber destillirt. Das reine Jodamyl ist eine farblose, das Licht stark brechende, schwach ätherisch riechende, scharf beissend schmeckende, bei 146° siedende, in Wasser untersinkende, schwer entzündliche Flüssigkeit von 1,511 spec. Gew. bei 11,5°.

Das Jodamyl zersetzt sich sehr leicht für sich, wird es nach *Frankland* mit Zinkamalgam in zugeschmolzenen Glasröhren einige Zeit auf 160—180° erwärmt, so zerfällt es zu Amyl (s. S. 617), Amylwasserstoff (s. unten) und Valeren (s. unten), während zugleich Jodzinkamyl (s. unten) entsteht.

4. **Einfach Schwefelamyl** = $C^{10}H^{11}S$.

Das einfach Schwefelamyl kann am leichtesten durch Destillation gleicher Volumen der concentrirten Lösungen von amylätherschwefelsaurem Kali und einfach Schwefelkalium dargestellt werden. Es ist eine durchdringend nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit.

5. **Zweifach Schwefelamyl** = $C^{10}H^{11}S^2$

entsteht bei der Destillation gleicher Volumen der concentrirten Lösungen von amylätherschwefelsaurem Kali und zweifach Schwefelkalium zugleich mit einfach Schwefelamyl. Destillirt man die erhaltene gelbe ölige Flüssigkeit für sich, so geht zuerst bei etwa 210° das einfach Schwefelamyl, dagegen erst bei 240—260° das zweifach Schwefelamyl als schön ambergelbe, mit weisser Flamme hellbrennende, stark lauchartig riechende Flüssigkeit von 0,918 spec. Gew. über.

Wird das zweifach Schwefelamyl mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in die **Amylunterschwefelsäure, Sulfamylschwefelsäure** = $HO, C^{10}H^{11}, S^2O^5$, eine farblose, ölige, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche im leeren Raume allmälig zu einer körnigen, krystallinischen, an der Luft rasch zerfliessenden Masse erstarrt. Die Amylunterschwefelsäure giebt mit allen Metalloxyden in Wasser lösliche, schön krystallisirende Salze. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Amylmercaptan (s. unten) und Schwefelcyanamyl (s. unten).

6. **Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl, Amylmercaptan** = $C^{10}H^{11}S+HS$

kann am leichtesten durch Destillation gleicher Volumen der gesättigten Lösungen von amylätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhalten werden. Es ist eine ölige, durchdringend zwiebelartig riechende, das Licht stark brechende, bei ungefähr 120° siedende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

Bringt man das Amylmercaptan mit Quecksilberoxyd in Berührung, so zersetzt es sich mit diesem unter heftiger Einwirkung und Wärmeentwicklung zu Wasser und **Amylmercaptan-Quecksilber** = $C^{10}H^{11}S+HgS$, einer strahlig krystallinischen, blättrigen, durchscheinenden, in Wasser ganz, in Alkohol und Aether fast unlöslichen Substanz. Analoge Zersetzungen erleidet das Amylmercaptan auch mit den übrigen Metalloxyden. Durch Salpetersäure wird das Amylmercaptan in Amylunterschwefelsäure (s. oben) verwandelt.

7. **Cyanamyl** = $C^{10}H^{11}, C^2N$.

Wenn man nach *Kolbe* capronsaures Ammoniak = $H^3N, \widehat{HO}, C^{12}H^{11}O^3$ mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man das Cyanamyl (Stickstoffcapronyl = $C^{12}H^{11}N$) als farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,8061 spec. Gew. Das Cyanamyl ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältnisse in Alkohol und wird beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung in capronsaures Kali verwandelt. Bei der Einwirkung von Kalium wird das Cyanamyl in eine dem Kyanäthin (s. S. 604) analoge Basis verwandelt.

8. **Schwefelcyanamyl** $= C^{10}H^{11}S + C^2NS$ wird am reinsten durch Destillation eines innigen möglichst getrockneten Gemenges von 2 Thln. amylätherschwefelsaurer Kalkerde und 1 Thl. Schwefelcyankalium erhalten. Es ist eine lichtgelbe, beim Aufbewahren dunkler werdende, bei 197° siedende, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird es in Amylunterschwefelsäure (s. oben) verwandelt.

4. Amyl mit verbrennlichen Elementen. Amylradicale.

1. **Amyl und Wasserstoff:**

Lässt man nach *Frankland* Zinkamalgam auf Jodamyl einwirken, so bildet sich neben anderen Producten (s. S. 623), besonders auch **Amylwasserstoff** $= C^{10}H^{12} = C^{10}H^{11} + H$, eine angenehm chloroformähnlich riechende, bei 30° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei —24° noch flüssig bleibende, entzündbare, mit hellleuchtender, nicht russender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,6413 spec. Gew. Der Amylalkohol wird durch rauchende Schwefelsäure nicht verändert; er ist überhaupt sehr beständig. Wahrscheinlich ist er identisch mit dem auf S. 527 beschriebenen Eupion.

2. **Amyl als Substitut für Wasserstoff im Ammoniak:**

Je nachdem das Amyl, ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff im Ammoniak vertritt, erhält man

Amylamin $= H^2(C^{10}H^{11})N = C^{10}H^{13}N$
Diamylamin $= H(C^{10}H^{11})^2N = C^{20}H^{23}N$
Triamylamin $= (C^{10}H^{11})^3N = C^{30}H^{33}N$.

Das **Amylamin** $= H^2(C^{10}H^{11})N = C^{10}H^{13}N$ bildet sich beim Erhitzen von cyansaurem Amyloxyd mit Kalihydrat, ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromamyl oder Jodamyl. Nach *Anderson* ist es wahrscheinlich auch im flüchtigen Theile des Thieröles (s. dieses) enthalten. Zu seiner Darstellung wird seine Verbindung mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff mit dem doppelten Gewichte von Aetzkalk destillirt.

Das reine Amylamin ist eine farblose, leicht bewegliche, etwas ammoniakähnlich riechende, brennend bitter schmeckende, sehr ätzende, bei 95° siedende, leicht entzündliche, mit leuchtender Flamme verbrennende, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare, aus der Luft Kohlensäure anziehende Flüssigkeit von 0,7503 spec. Gew. Seine wässerige Lösung verhält sich meistens analog dem wässerigen Ammoniak und giebt mit Thonerde, Kupferoxyd- und Silberoxydsalzen, im Uebermaasse lösliche, mit Cadmiumoxydsalzen einen im Uebermaasse unlöslichen, mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

Von den Verbindungen des Amylamins ist erwähnungswerth: Das **Chlorwasserstoff-Amylamin** $= C^{10}H^{13}N, HCl$, ein in luftbeständigen, weissen, fettig anzufühlenden, in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol löslichen Schuppen krystallisirendes Salz, dessen wässerige Lösung in der Kälte mit Chlorplatin einen gelben Niederschlag von **Amylplatinchlorid** $= C^{10}H^{13}N, HCl + PtCl^2$ giebt, der in siedendem Wasser löslich ist und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in

goldgelben Blättchen ausscheidet. Versetzt man das Aethylamin mit oxalsaurem Aethyloxyd, so bildet sich eine aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse von **Amyloxamid**, welches in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslich ist, bei 139° schmilzt und sich dann vollständig verflüchtigt.

Das **Diamylamin** $= H(C^{10}H^{11})^2N = C^{20}H^{23}N$. Erwärmt man ein Gemenge von Amylamin und Bromamyl auf 100°, so verwandelt es sich sogleich in eine weisse Krystallmasse von Bromwasserstoff-Diamylamin, aus welcher durch Destillation mit Aetzkalk das reine Diamylamin als leichte, in Wasser wenig lösliche, alkalisch reagirende, eigenthümlich nicht unangenehm aromatisch riechende, stark brennend schmeckende, bei ungefähr 170° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Das Diamylamin bildet mit den Säuren in Wasser ziemlich leicht lösliche krystallisirbare Salze.

Das **Triamylamin** $= (C^{10}H^{11})^3N = C^{30}H^{33}N$ bildet sich beim Erwärmen von Diamylamin mit Bromamyl, oder im reinen Zustande bei der Destillation des Tetramylammoniumoxydhydrates (s. unten). Es ist eine bei 257° siedende, sonst mit dem Diamylamin übereinstimmende Flüssigkeit.

3. **Tetramylammonium** $= (C^{10}H^{11})^4N = C^{40}H^{44}N$.

Eine Mischung von Triamylamin und Jodamyl erstarrt nach 3—4tägigem Sieden zu einer festen, fettartigen Krystallmasse von **Tetramylammoniumjodid** $= C^{40}H^{44}N + J$ oder **Triamylamin-Jodamyl** $= (C^{10}H^{11})^3N + C^{10}H^{11}J$. Dieses schmilzt in der Wärme zu einem schweren, beim Erkalten stearinartig erstarrenden Oele; es löst sich nur schwer in Wasser zu einer überaus bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Erhitzt man das Tetramylammoniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber aus und es befindet sich in der Lösung **Tetramylammoniumoxydhydrat** $= HO, C^{40}H^{44}N + J$ (oder Triamylamin-Amyloxydhydrat $= (C^{10}H^{11})^3N + HO, C^{10}H^{11}O$), welches beim Verdampfen im Kohlensäure-freien Raume in schönen, oft zolllangen, wenig zerfliesslichen Krystallen, die ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten, erscheint. Werden diese Krystalle gelinde erwärmt, so zerfliessen sie, verlieren das Krystallwasser und zuletzt bleibt das reine Tetramylammoniumoxydhydrat als zähe, halbdurchsichtige, sehr zerfliessliche, stark alkalisch reagirende, ausserordentlich bitter schmeckende Masse zurück. In der Hitze zerfällt dasselbe vollständig zu Triamylamin und einem brennbaren Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Amylen $= C^{10}H^{10}$ (s. unten). Mit den Basen bildet es sehr schön krystallisirende Salze. Das reine Tetramylammonium ist nicht bekannt.

4. **Amylotriäthylammonium** $= (C^4H^5)^3C^{10}H^{11}, N = C^{22}H^{26}N$.

Diese Substanz wird nicht isolirt, sondern mit Jod verbunden als Amylotriäthylammoniumjodid $= C^{22}H^{26}N, J$ in schönen, ausgezeichnet fettglänzenden, fettig anzufühlenden, sehr intensiv bitter schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen Krystallen erhalten, wenn man Triäthylamin längere Zeit mit Jodamyl behandelt.

Durch Kochen mit Silberoxyd wird das Amylotriäthylammoniumjodid zerlegt und unter Ausscheidung von Jodsilber das entsprechende Oxydhydrat als bitter schmeckende, alkalisch reagirende, mit den Säuren verbindbare Masse abgeschieden. Wird das Amylotriäthylammoniumoxydhydrat erwärmt, so zerfällt es in Elaylgas und in **Diäthylamylamin** $= (C^4H^5)^2C^{10}H^{11}N = C^{18}H^{21}N$, eine ölartige, schwach alkalisch reagirende, in Wasser wenig lösliche, darauf schwimmende, bei 154° siedende, eigenthümlich nicht unangenehm riechende, etwas bitter schmeckende, mit den Säuren krystallisirbare, aber zerfliessliche Salze bildende Flüssigkeit. Lässt man auf das Diäthylamylamin Jodmethyl einwirken, so bilden sich weisse, sehr bitter schmeckende, in Wasser lösliche Krystalle von **Methylodiäthylamylammoniumjodid** $= (C^4H^5)^2(C^{10}H^{11})N + C^2H^3, J = C^{20}H^{24}NJ$, und behandelt man die Lösung derselben mit frisch gefälltem Silberoxyd,

so fällt Jodsilber nieder und es bildet sich **Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat,** eine starke Basis, welche beim Erhitzen zu Elaylgas und **Methyläthylamylamin** = $C^2H^3, C^4H^5, C^{10}H^{11}N = C^{16}H^{19}N$, einer öligen, farblosen, angenehm aromatisch riechenden und schmeckenden, stark alkalisch reagirenden, in Wasser etwas löslichen, bei 135° siedenden Flüssigkeit zerfällt.

5. **Amyl und Zink:**

Wenn man Jodamyl mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren erwärmt, so bildet sich neben den früher schon erwähnten Producten (s. S. 623), das **Zinkamyl** = $C^{10}H^{11}Zn$ als farblose, durchsichtige, an der Luft rauchende, doch nicht selbst entzündliche Flüssigkeit, welche durch Wasser zu Zinkoxyd und Amylwasserstoff zersetzt wird.

5. Substitutionsproducte des Amylalkohols.

Der Amylalkohol scheint nur zu wenigen Substitutionsproducten Veranlassung zu geben. Wird derselbe mit Chlorgas behandelt, so geht er in mehrere neue chlorhaltige Producte über, von welchen nur eines, das sogenannte **Amylchloral** = ? wenigstens seinen Eigenschaften nach, etwas bekannt ist. Das Amylchloral erscheint als gelblich gefärbte, stechend riechende, anfangs wenig, hintennach brennend schmeckende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit.

6. Das Radical Amyl im Amylalkohol wird zerstört.

Leitet man den Dampf des Amylalkohols durch eine sehr schwach glühende, lange Glasröhre, so wird wenigstens anscheinend keine Zersetzung beobachtet. Glüht die Röhre dagegen lebhafter, so bildet sich neben Sumpfgas ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas, das Propylengas = C^6H^6 (s. S. 521). Glüht die Röhre sehr stark, so entsteht fast nur Sumpfgas (s. S. 516).

Destillirt man den Amylalkohol mit wasserfreier Phosphorsäure oder der vierfachen Menge von Schwefelsäurehydrat oder mit Chlorzink oder anderen Chloriden, so bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C^nH^n. 1) Das **Amylen** oder **Valeren** = $C^{10}H^{10}$ (?) ist der flüchtigste und erscheint als eine farblose, leicht bewegliche, bei 93° siedende, eigenthümlich unangenehm nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit. Es entsteht auch, wenn man die Dämpfe des Amylalkohols über glühenden Aetzkalk leitet und wenn man auf Jodamyl Zink einwirken lässt, doch soll die auf letztere Weise (s. S. 623) gewonnene Flüssigkeit schon bei 35° sieden. 2) Das **Paramylen** $C^{20}H^{20}$ bildet sich hauptsächlich bei der Destillation des Amylalkohols mit wasserfreier Phosphorsäure und stellt eine farblose, schwach campherartig riechende, ölige, bei etwa 160° siedende Flüssigkeit dar. 3) Das **Metamylen** = $C^{40}H^{40}$ (?) bildet sich, wenn man das Amylen mehrmals destillirt. Der Siedepunkt steigt dann bis auf 280°, doch ist dieser letzte Kohlenwasserstoff nicht rein abgeschieden worden.

Der Amylalkohol kann durch dieselben Fermente oder oxydirend wirkenden Körper in Baldriansäure übergeführt werden, wie der Aethylalkohol in Essigsäure (vergl. S. 614). Und gerade wie der Alkohol hauptsächlich zur Darstellung der Essigsäure dient, so wird der Amylalkohol zur Darstellung der Baldriansäure (s. S. 181) benutzt.

Verbindungen: Der Amylalkohol scheint sich als solcher nicht mit anderen Körpern vereinigen zu können.

6. Caprylalkohol, Capryloxydhydrat = $C^{16}H^{18}O^2$ = $C^{16}H^{17}O,HO$.

Aequivalent = 130.

Der Caprylalkohol ist in der neueren Zeit von *Bouis* entdeckt worden. Er entsteht, wenn man die Ricinölsäure (s. S. 208) mit Kalihydrat zusammenschmilzt. Er ist eine farblose, ölige, angenehm aromatisch riechende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht lösliche, brennbare, bei 180° siedende Flüssigkeit von 0,823 spec. Gew.

Wird der Caprylalkohol mit wenig Schwefelsäurehydrat behandelt, so geht er in die **Caprylätherschwefelsäure** über, welche mit Kalk und Baryterde in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze bildet. Destillirt man den Caprylalkohol mit viel Schwefelsäurehydrat oder Chlorzink, so geht ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^n über. Von diesen bildet sich einer = $C^{16}H^{16}$ (vergl. S. 540) vorzugsweise; derselbe ist eine farblose, brennbare, auf Wasser schwimmende, bei 125° siedende Flüssigkeit. Mit Chlorcalcium bildet der Caprylalkohol eine krystallisirbare Verbindung, welche durch Wasser wieder zerlegt wird. Durch Salpetersäure wird der Caprylalkohol hauptsächlich in Bernsteinsäure, Lipinsäure, Pimelinsäure, Buttersäure etc. umgewandelt.

7. Cetylalkohol, Cetyloxydhydrat, Aethal = $C^{32}H^{34}O^2$. = $C^{32}H^{33}O,HO$.

Aequivalent = 242.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Aethal findet sich in der Natur nicht fertig gebildet; es entsteht jedoch leicht, wenn man das Wallrathfett (s. S. 226), welches seiner Hauptmasse nach palmitinsaures Cetyloxyd (vergl. S. 194) enthält mit Kalihydrat oder mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat verseift. Das Cetyloxyd nimmt dann in dem Momente seiner Aus-

scheidung 1 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Aethal. Nach *Heintz* erhält man das Aethal rein, wenn man das Wallrath mit einer alkoholischen Kalilösung, welche ungefähr $\frac{1}{6}$ Thl. Gewicht Aetzkalihydrat vom angewandten Wallrath aufgelöst enthält, so lange kocht, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist. Diese versetzt man mit Wasser, destillirt den Alkohol ab, kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich eine fette Masse abscheidet, während in der wässerigen Flüssigkeit das vorhandene Glycerin bleibt. Die fettige Masse wird nun mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und zur Entfernung der vorhandenen Säuren mit einer ammoniakhaltigen, concentrirten, siedenden Lösung von Chlorbaryum versetzt, die gefällten Barytseifen werden abfiltrirt, von der abfiltrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstand durch Aether das reine Aethal ausgezogen, welches noch mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das reine Aethal ist fest, durchscheinend, wachsähnlich, oft krystallinisch, geruch- und geschmacklos, vollkommen indifferent, schmilzt bei 49—49,5° und lässt sich in höherer Temperatur vollständig und ohne einen Rückstand zu hinterlassen sublimiren. Es ist leicht entzündlich und brennt wie Wachs; es schwimmt auf Wasser, ohne sich darin aufzulösen, dagegen löst es sich in warmem Alkohol und in Aether in jedem Verhältnisse auf.

Umsetzungen und Zersetzungen: Auch der Cetylalkohol, das Aethal zeigt die den Alkoholen überhaupt zukommenden Zersetzungen (s. S. 545), nur ist dieser Körper noch nicht so vollständig nach allen Richtungen studirt, wie aus den nachstehenden Mittheilungen hervorgeht.

1. Das reine Radical Cetyl = $C^{32}H^{33}$ ist noch nicht bekannt.

2. Das reine **Cetyloxyd** = $C^{32}H^{33}O$ entsteht nach *Fridau*, wenn man Cetyloxyd-Natron (s. unten) mit Jodcetyl auf 110° erwärmt, die gebildete Masse mit Aether auszieht, von der erhaltenen Lösung den Aether abdestillirt und das zurückbleibende Cetyloxyd mehrmals mit Wasser auskocht. Dasselbe krystallisirt in weissen, glänzenden, bei etwa 55° schmelzenden, bei 300° unverändert sublimirenden, geruch- und geschmacklosen, in Alkohol und Aether löslichen Blättchen.

3. **Cetyloxydschwefelsäure** = $HO, C^{32}H^{33}O, 2SO^3$ bildet sich beim Erhitzen von Aethal mit concentrirter Schwefelsäure, im reinen Zustande ist sie noch nicht bekannt, sondern hauptsächlich nur in ihren Salzen. Das **cetyloxydschwefelsaure Kali** = $KO, C^{32}H^{33}O, 2SO^3$ krystallisirt in weissen, kleinen, perlmutterglänzenden, in Alkohol löslichen Blättchen.

4. **Cetyloxydsulfokohlensäure** ist im reinen Zustande nicht bekannt. Ihre Verbindung mit Kali = $KO, C^{32}H^{33}O, 2CS^2$ erhält man beim Vermischen einer concentrirten Auflösung von Aethal in Schwefelkohlenstoff mit gepulvertem Kalihydrat in weissen, geruchlosen, fettig anzufühlenden Blättchen.

5. **Palmitinsaures Cetyloxyd, Cetin** = $C^{32}H^{33}O, C^{32}H^{31}O^3 = C^{64}H^{64}O^4$, ist der Hauptbestandtheil des Wallrathes (s. S. 226) und wird aus dem käuflichen Wallrath durch öfteres Auskochen des letzteren mit Alkohol und durch Umkrystallisiren des hierbei bleibenden Rückstandes aus Aether in zarten, weissen, perlmutterglänzenden, bei 49° schmelzenden Blättchen erhalten.

Wird das Cetin mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so verwandelt es sich in verschiedene Säuren, hauptsächlich in Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure u. s. w.

6. **Chlorcetyl** = $C^{32}H^{33}Cl$. Dieses entsteht nach *Dumas* beim Erhitzen eines möglichst innigen Gemenges gleicher Volumen Aethal und Phosphorpentachlorid (PCl^5). Es destillirt und erscheint als ölige nicht näher bekannte Flüssigkeit.

7. **Bromcetyl** = $C^{32}H^{33}Br$. Dieses bildet sich nach *Fridau* beim Erhitzen von Aethal mit Phosphor und Brom auf 100°. Es ist fest, weiss und schmilzt schon bei 15°.

8. **Jodcetyl** = $C^{32}H^{33}J$. Nach *Fridau* trägt man zur Darstellung des Jodcetyls, in geschmolzenes Aethal erst Phosphor und dann bei 100—120° so viel Jod ein, bis sich die Flüssigkeit dunkel färbt und Dämpfe von Jod entwickelt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit warmem Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, der Rückstand in Alkohol gelöst und aus der Lösung das Jodcetyl als fester, weisser, bei 22° schmelzender, leicht entzündlicher und unter Ausscheidung von Jod mit heller Flamme brennender, in Wasser nicht, in Alkohol nur in der Siedhitze, in Aether leicht löslicher Körper erhalten.

Wird das Jodcetyl für sich auf 250° erhitzt, so zersetzt es sich plötzlich unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Jodwasserstoff zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Erhitzt man das Jodcetyl mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd, so zersetzt es sich bei 200° mit explosionartiger Heftigkeit zu verschiedenen noch nicht näher untersuchten Producten.

Leitet man trockenes Ammoniakgas durch auf 150° erhitztes Jodcetyl, so scheidet sich, besonders wenn man die Temperatur auf 180° steigert, Jodwasserstoff-Ammoniak und **Tricetylamin** = $(C^{32}H^{33})^3N = C^{96}H^{99}N$ aus. Das Tricetylamin krystallisirt in feinen, weissen, bei 39° schmelzenden, besonders in siedendem Alkohol löslichen Nadeln. Es ist mit den Säuren verbindbar und bildet mit diesen in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Salze.

9. **Schwefelcetyl** = $C^{32}H^{33}S$ bildet sich beim Kochen von Chlorcetyl mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium. Es krystallisirt in kleinen, silberglänzenden, bei 57,5° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol selbst in der Siedhitze sehr schwer, in Aether leicht löslichen Blättchen. Durch Salpetersäure wird es selbst beim Kochen wenig verändert.

10. **Schwefelwasserstoff-Schwefelcetyl, Cetylmercaptan** = $C^{32}H^{33}S, HS$, entsteht beim Kochen von Chlorcetyl mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es ist in seinen Eigenschaften dem Schwefelcetyl ähnlich, schmilzt schon bei 50,5°.

11. **Cetyloxyd-Natron** = $NaO, C^{32}H^{33}O$ entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung, wenn man Natrium und Aethal auf 110° erwärmt. Es ist ein gelblichgrauer bei 100—110° schmelzender Körper, welcher durch kochendes Wasser nicht verändert wird. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff bildet sich aber Chlornatrium und Aethal. Eine analoge Verbindung bildet auch das Kali mit dem Cetyloxyd.

12. Erwärmt man Aethal mit einer gleichen Gewichtsmenge von zweifach chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, die Masse schwärzt sich, schäumt auf und als Hauptzersetzungsproduct bildet sich nach *Fridau* eine feste, strahlige, bei 52° schmelzende Substanz, das **Cetylaldehyd** = $C^{32}H^{32}O^2$.

13. Erhitzt man das Aethal mit der 5—6fachen Menge von Kalikalk, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung Palmitinsäure und nach *Heintz* zugleich etwas Stearinsäure.

14. Wird das Aethal mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so verwandelt es sich in **Ceten** = $C^{16}H^{16}$ oder $C^{32}H^{32}$, eine farblose, ölige, eigenthümlich riechende, leicht entzündliche, mit hellleuchtender Flamme brennende, in Alhohol und Aether leicht lösliche, bei 275° schmelzende Flüssigkeit (s. S. 540).

8. Stethylalkohol, Stethal = $C^{36}H^{38}O^2$ = $C^{36}H^{37}O, HO$.

Da *Heintz* gefunden hat, dass das rohe Aethal beim Erhitzen mit Kalikalk ausser Palmitinsäure auch etwas Stearinsäure bildet, so glaubt er, dass in demselben noch ein Körper, das Stethal, enthalten sei, welches seiner Zusammensetzung nach in dem gleichen Verhältnisse zur Stearinsäure steht, wie das Aethal zur Palmitinsäure. Rein ist jedoch das Stethal nicht dargestellt worden.

9. Cerossylalkohol, Cerossyloxydhydrat, Cerosin = $C^{48}H^{50}O^2$ = $C^{48}H^{49}O, HO$.

Der Cerossylalkohol ist wahrscheinlich ein Hauptbestandtheil des Zuckerrohrwachses (s. S. 225). Er wird gewöhnlich Cerosin genannt, und zeigt in der Beziehung Analogie mit dem Aethal, dass er beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwicklung in die Cerosinsäure (s. S. 203) übergeht.

10. Cerotylalkohol, Cerotyloxydhydrat, Cerotin = $C^{54}H^{56}O^2$ = $C^{54}H^{55}O, HO$.

Der Cerotylalkohol ist von *Brodie* als ein Bestandtheil des chinesischen Wachses (s. S. 225) aufgefunden worden, welches sich als cerotinsaures Cerotyloxyd betrachten lässt. Wird

das chinesische Wachs mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, die Masse in Wasser geworfen und die entstehende milchige Lösung mit Chlorbaryum gefällt, so entsteht ein Niederschlag, welcher ein Gemenge von cerotinsaurem Baryt und Cerotin ist. Dieser wird gesammelt und aus demselben das Cerotin durch Alkohol oder Aether ausgezogen. Das Cerotin ist fest, weiss und schmilzt bei 79°.

Wird es mit Kalihydrat und Aetzkalk erhitzt, so verwandelt es sich unter Wasserstoffgasentwicklung in die Cerotinsäure (s. S. 203). Wird das Cerotin für sich destillirt, so erhält man als Destillat einen farblosen festen Körper, der wahrscheinlich grösstentheils aus unzersetztem Cerotin und etwas Ceroten $= C^{54}H^{54}$ (s. S. 225) besteht. Lässt man concentrirte Schwefelsäure einige Zeit in der Kälte auf das Cerotin einwirken, so bildet sich **schwefelsaures Cerotyloxyd** $= C^{54}H^{55}O, SO^{3}$ als weisse, feste, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallisirbare Verbindung. Lässt man Chlor auf geschmolzenes Cerotin einwirken, so entsteht ein durchsichtiger, gelblicher, gummiartiger Körper, das **Cerotal** $= C^{54}H^{41}Cl^{13}O^{2}$ (?).

11. Melissylalkohol, Melissyloxydhydrat, Melissin $= C^{60}H^{62}O^{2} = C^{60}H^{61}O, HO$.

Der Melissylalkohol ist von *Brodie* aus dem Bienenwachse dargestellt worden. Wie schon oben S. 224 mitgetheilt worden, besteht das Bienenwachs aus einem in siedendem Alkohol löslichen Theile der Cerotinsäure und aus dem in Alkohol unlöslichen Myricin. Wird das letztere, welches als palmitinsaures Melissyloxyd zu betrachten ist, mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so bildet sich palmitinsaures Kali, während sich Melissyloxydhydrat, sogenanntes Melissin, abscheidet. Das Melissin ist weiss, fest, krystallinisch und schmilzt bei 85°.

Wird das Melissin mit Kalihydrat und Kalk erhitzt, so verwandelt es sich in die Melissinsäure (s. S. 204); wird es für sich destillirt, so bildet es wahrscheinlich Melen $= C^{60}H^{60}$ (s. S. 225). Wird das Melissin mit Chlorgas behandelt, so bildet sich **Chloromelal** $= C^{60}H^{45,5}Cl^{14,5}O^{2}$.

11. **Cetyloxyd-Natron** = $NaO,C^{32}H^{33}O$ entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung, wenn man Natrium und Aethal auf 110° erwärmt. Es ist ein gelblichgrauer bei 100—110° schmelzender Körper, welcher durch kochendes Wasser nicht verändert wird. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff bildet sich aber Chlornatrium und Aethal. Eine analoge Verbindung bildet auch das Kali mit dem Cetyloxyd.

12. Erwärmt man Aethal mit einer gleichen Gewichtsmenge von zweifach chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, die Masse schwärzt sich, schäumt auf und als Hauptzersetzungsproduct bildet sich nach *Fridau* eine feste, strahlige, bei 52° schmelzende Substanz, das **Cetylaldehyd** = $C^{32}H^{32}O^2$.

13. Erhitzt man das Aethal mit der 5—6fachen Menge von Kalikalk, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung Palmitinsäure und nach *Heintz* zugleich etwas Stearinsäure.

14. Wird das Aethal mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so verwandelt es sich in **Ceten** = $C^{16}H^{16}$ oder $C^{32}H^{32}$, eine farblose, ölige, eigenthümlich riechende, leicht entzündliche, mit hellleuchtender Flamme brennende, in Alhohol und Aether leicht lösliche, bei 275° schmelzende Flüssigkeit (s. S. 540).

8. Stethylalkohol, Stethal = $C^{36}H^{38}O^2 = C^{36}H^{37}O,HO$.

Da *Heintz* gefunden hat, dass das rohe Aethal beim Erhitzen mit Kalikalk ausser Palmitinsäure auch etwas Stearinsäure bildet, so glaubt er, dass in demselben noch ein Körper, das Stethal, enthalten sei, welches seiner Zusammensetzung nach in dem gleichen Verhältnisse zur Stearinsäure steht, wie das Aethal zur Palmitinsäure. Rein ist jedoch das Stethal nicht dargestellt worden.

9. Cerossylalkohol, Cerossyloxydhydrat, Cerosin = $C^{48}H^{50}O^2 = C^{48}H^{49}O,HO$.

Der Cerossylalkohol ist wahrscheinlich ein Hauptbestandtheil des Zuckerrohrwachses (s. S. 225). Er wird gewöhnlich Cerosin genannt, und zeigt in der Beziehung Analogie mit dem Aethal, dass er beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwicklung in die Cerosinsäure (s. S. 203) übergeht.

10. Cerotylalkohol, Cerotyloxydhydrat, Cerotin = $C^{54}H^{56}O^2 = C^{54}H^{55}O,HO$.

Der Cerotylalkohol ist von *Brodie* als ein Bestandtheil des chinesischen Wachses (s. S. 225) aufgefunden worden, welches sich als cerotinsaures Cerotyloxyd betrachten lässt. Wird

das chinesische Wachs mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, die Masse in Wasser geworfen und die entstehende milchige Lösung mit Chlorbaryum gefällt, so entsteht ein Niederschlag, welcher ein Gemenge von cerotinsaurem Baryt und Cerotin ist. Dieser wird gesammelt und aus demselben das Cerotin durch Alkohol oder Aether ausgezogen. Das Cerotin ist fest, weiss und schmilzt bei 79°.

Wird es mit Kalihydrat und Aetzkalk erhitzt, so verwandelt es sich unter Wasserstoffgasentwicklung in die Cerotinsäure (s. S. 203). Wird das Cerotin für sich destillirt, so erhält man als Destillat einen farblosen festen Körper, der wahrscheinlich grösstentheils aus unzersetztem Cerotin und etwas Ceroten $= C^{54}H^{54}$ (s. S. 225) besteht. Lässt man concentrirte Schwefelsäure einige Zeit in der Kälte auf das Cerotin einwirken, so bildet sich **schwefelsaures Cerotyloxyd** $= C^{54}H^{55}O, SO^{3}$ als weisse, feste, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallisirbare Verbindung. Lässt man Chlor auf geschmolzenes Cerotin einwirken, so entsteht ein durchsichtiger, gelblicher, gummiartiger Körper, das **Cerotal** $= C^{54}H^{41}Cl^{13}O^{2}$ (?).

11. Melissylalkohol, Melissyloxydhydrat, Melissin $= C^{60}H^{62}O^{2} = C^{60}H^{61}O, HO$.

Der Melissylalkohol ist von *Brodie* aus dem Bienenwachse dargestellt worden. Wie schon oben S. 224 mitgetheilt worden, besteht das Bienenwachs aus einem in siedendem Alkohol löslichen Theile der Cerotinsäure und aus dem in Alkohol unlöslichen Myricin. Wird das letztere, welches als palmitinsaures Melissyloxyd zu betrachten ist, mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so bildet sich palmitinsaures Kali, während sich Melissyloxydhydrat, sogenanntes Melissin, abscheidet. Das Melissin ist weiss, fest, krystallinisch und schmilzt bei 85°.

Wird das Melissin mit Kalihydrat und Kalk erhitzt, so verwandelt es sich in die Melissinsäure (s. S. 204); wird es für sich destillirt, so bildet es wahrscheinlich Melen $= C^{60}H^{60}$ (s. S. 225). Wird das Melissin mit Chlorgas behandelt, so bildet sich **Chloromelal** $= C^{60}H^{45,5}Cl^{14,5}O^{2}$.

VERBINDUNGEN zwischen KOHLENSTOFF, WASSERSTOFF, SAUERSTOFF und STICKSTOFF.

Die vier Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff können sich in den verschiedensten Verhältnissen unter einander vereinigen zu den organischen **stickstoffhaltigen** Verbindungen. Diese finden sich theils in der Natur, sowohl im Thierreiche als im Pflanzenreiche, fertig gebildet, theils werden sie künstlich erzeugt, wenn man z. B. Ammoniak oder Salpetersäure auf stickstofffreie organische Verbindungen einwirken lässt (vergl. die Einwirkung des Ammoniaks und der Salpetersäure auf die bis dahin behandelten stickstofffreien Verbindungen). Sehr viele stickstoffhaltige organische Substanzen zeichnen sich durch eine ausserordentlich complicirte Zusammensetzung und durch eine so leichte Zerzetzbarkeit aus, dass ihre Reindarstellung und genaue chemische Untersuchung fast unmöglich ist, daher sind unsere Kenntnisse dieser Klasse von organischen Körpern im Allgemeinen noch sehr mangelhaft.

Wir können die stickstoffhaltigen Verbindungen, wie die stickstofffreien (s. S. 102) am besten nach ihrem besonders hervortretenden chemischen Character classificiren; und unterscheiden daher auch hier wieder: **Säuren, indifferente Substanzen** und **Basen.**

I. Säuren.

Während die Natur ausserordentlich reich an stickstofffreien organischen Säuren ist, sind bis jetzt erst sehr wenige **stickstoffhaltige Säuren** in derselben fertig gebildet angetroffen worden. Die meisten stickstoffhaltigen Säuren bilden sich als Zersetzungsproducte (z. B. die sogenannten Amidsäuren, die Nitrosäuren, die Verbindungen von Cyan mit Sauerstoff) und sind daher als solche grösstentheils schon beschrieben worden, oder werden später bei den betreffenden Substanzen, aus welchen sie gebildet werden können, die ihnen

gebührende Erwähnung finden. Hier haben wir uns nur mit den wenigen in der Natur vorkommenden, die Rolle von Säuren spielenden, organischen stickstoffhaltigen Verbindungen zu beschäftigen. Diese werden nur im thierischen Organismus angetroffen, zeigen sonst keine gemeinsamen Charaktere. Wir kennen bis jetzt:

1. Harnsäure . . . = $HO, C^5HN^2O^2$
2. Hippursäure . . = $HO, C^{18}H^8NO^5$
3. Kyanurensäure . = ?
4. Hidrotinsäure . . = $HO, C^{10}H^8NO^{13}$
5. Glycocholsäure . = $HO, C^{52}H^{42}NO^{11}$
6. Taurocholsäure . = $HO, C^{52}H^{44}NS^2O^{13}$ (?)
7. Hyocholinsäure . = $C^{54}H^{43}NO^{10}$
8. Hyocholeinsäure = $C^{54}H^{45}NS^2O^{12}$ (?)
9. Inosinsäure . . . = $HO, C^{10}H^6N^2O^{10}$.

1. Harnsäure, Lithensäure = $HO, C^5HN^2O^2$.

Aequivalent = 84.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Harnsäure ist bis jetzt nur im Thierreiche aufgefunden worden. Sie ist ein nie fehlender Bestandtheil des Harnes der Menschen*) und

*) Der **Harn** des Menschen ist im *normalen* Zustande eine heller oder dunkler gelb gefärbte, dünne, im frischen Zustande deutlich sauer reagirende, wasserhelle, eigenthümlich schwach aromatisch riechende, salzig schmeckende Flüssigkeit von höchstens 1,03 spec. Gew. Er wird durch die Nieren ausgeschieden und enthält, in wechselnden Mengen von Wasser gelöst, folgende Substanzen: Harnstoff (s. diesen), Harnsäure (ungefähr 0,1 Procent), Hippursäure (s. diese), Kreatin und Kreatinin (s. diese), Milchsäure (zuweilen), Extractivstoffe und Farbstoffe, *Scharling's* **Omichmyloxyd** (eine eigenthümliche, castoreumähnlich riechende, jedoch noch nicht näher bekannte Substanz), saures phosphorsaures Natron, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, Chlornatrium und Chlorkalium, oxalsaure Kalkerde, schwefelsaure Salze, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäuregas, Spuren von Stickstoffgas. *Krankhafter* Harn reagirt oft neutral, selbst alkalisch und enthält dann häufig Bestandtheile, die im normalen Harne nicht vorkommen, und zwar: Albumin, Faserstoff, Caseïn, Fett, Traubenzucker (s. S. 388), abnorme, roth, blau oder schwarz gefärbte Pigmente (*rosige Säure*, *Urerythrin* etc., Körper die sämmtlich noch fast ganz unbekannt sind), Gallensäuren und Gallenfarbstoff (s. diese), Indigo (s. diesen), Xanthin (s. dieses), Cystin (s. dieses), Schwefelwasserstoff, Buttersäure, Ammoniaksalze, besonders kohlensaures und harnsaures Ammoniak, Salmiak und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (dieses letztere Salz ist in frischem normalem Harne nie enthalten). In der neuesten Zeit hat *Städeler* in dem Harne einige flüchtige Säuren nachgewiesen. Wenn man nämlich Harn mit Kalkhydrat versetzt, nach einmaligem Aufkochen vom Bodensatze abgiesst, in der Siedhitze eindampft, mit Salzsäure versetzt, von der sich ausscheidenden Hippursäure entfernt und dann destillirt, so erhält man ein milchiges, widerlich riechendes, sauer reagirendes Destillat, in welchem verschiedene Körper gefunden wurden: 1) ein schwach gelbliches, nach Origanum und Rosmarin riechendes, Stickstoff enthaltendes, in Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe lösliches, indifferentes, leichtes Oel; 2) Benzoësäure; 3) Spirol (s. S. 252); 4) eine

fleischfressenden Thiere und findet sich in demselben selten frei, gewöhnlich an Natron gebunden; dagegen kann sie in dem Harne der grasfressenden Säugethiere nicht nachgewiesen werden. In grosser Menge, ebenfalls an Alkalien, besonders an Ammoniak gebunden, ist sie in dem Harne und den Excrementen der Vögel (Guano), Schlangen, Eidechsen, Schildkröten, Schmetterlinge, Käfer, Raupen etc. enthalten. In der neueren Zeit hat man sie auch sehr häufig in zwischen den Gelenken abgelagerten gichtischen Knoten entdeckt. Sie findet sich ferner in den Harnsedimenten und Harnsteinen; in geringer Menge auch im Blute, in der Milz, im Fleische des Alligators u. s. w. Ueber ihre Bildung im thierischen Organismus ist man zur Zeit noch nicht aufgeklärt. Zu ihrer Darstellung verwendet man entweder Guano oder am besten die an der Luft erhärteten Excremente grosser Schlangen, welche fast nur aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Die Schlangenexcremente oder der Guano, oder auch harnsäurereiche Harnsteine werden so lange mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 20 Thln. Wasser gekocht, bis sich kein ammoniakalischer Geruch mehr entwickelt. In die hierbei erhaltene Lösung leitet man einen Strom von Kohlensäuregas, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirt. Es fällt hierbei saures harnsaures Kali nieder; dieses wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, in warmer Kalilauge aufgelöst und die warme Lösung unter beständigem Umrühren in warme Salzsäure eingetragen, wobei reine Harnsäure zu Boden fällt. Man sammelt dieselbe und wäscht sie mit Wasser gut aus. Oder man löst die Schlangenexcremente in heisser concentrirter Schwefelsäure auf und trägt die erhaltene braun gefärbte Lösung unter beständigem Umrühren in das 30fache Volumen Wasser ein, wobei ebenfalls reine Harnsäure niederfällt, welche erst mit verdünnter Schwefelsäure, später mit reinem Wasser ausgewaschen wird.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Harnsäure ist bis jetzt nur im Hydratzustande bekannt, sie erscheint als ein blendend weisses, glänzendes, geruch- und

bei 195° siedende Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure eine in weissen, zarten Dendriten sich ausscheidende Verbindung bildet und wahrscheinlich analog dem Anisol $= C^{14}H^{8}O^{2}$ (s. S. 259) zusammengesetzt ist. *Städeler* nennt diese Substanz **Taurylsäure;** 5) eine Säure, welche 39—40 Procent Baryt sättigt, ähnlich wie Baldrian riecht, die **Damalursäure** $= HO, C^{14}H^{11}O^{3}$; 6) eine Säure, welche mit 27—28 Procent Baryt ein schmelzbares Salz bildet, die **Damolsäure.**

geschmackloses, Lackmus nicht röthendes, krystallinisches Pulver. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sich stets in microscopischen Krystallen aus ihren Lösungen oder Verbindungen ausscheidet. Ihre Krystalle erscheinen unter dem Microscope als vierseitige Säulen oder als rhombische Tafeln oder sechsseitige Platten, sehr häufig auch in eigenthümlichen wetzstein- oder fassartigen, sowie auch in gesägten oder gezähnten Formen. Die Harnsäure braucht zu ihrer Lösung 1800—1900 Thle. siedendes und 14000—15000 Thle. Wasser von 20°, in Alkohol und Aether ist sie ganz unauflöslich, in concentrirter Salzsäure löst sie sich nur in geringer Menge, in concentrirter Schwefelsäure ist sie in grosser Menge ohne Zersetzung löslich, wird aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder ausgeschieden. Die Harnsäure löst sich leicht in kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien auf, ohne dieselben vollständig zu zersetzen. Sie verwandelt z. B. das neutrale kohlensaure Kali, indem sie demselben die Hälfte des Kalis entzieht, in zweifach kohlensaures Kali, ist jedoch nicht im Stande aus letzterem Salze die Kohlensäure auszutreiben. Bringt man sie mit alkalisch reagirendem phosphorsaurem Natron zusammen, so entzieht sie auch diesem etwas Natron und es entsteht sauer reagirendes phosphorsaures Natron. Die Ansichten über die Constitution der Harnsäure sind getheilt und etwas Bestimmtes lässt sich hierüber zur Zeit noch nicht mittheilen. Die Reactionen der Harnsäure siehe im analytischen Anhange

Umsetzungen und Zersetzungen: Für sich ist die Harnsäure sehr beständig und kann selbst im feuchten Zustande Jahre lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Durch die verschiedenen Agentien erleidet sie dagegen sehr leicht die mannigfachsten Zersetzungen und wir kennen nur wenige Körper, welche eine so grosse Zahl von eigenthümlichen verschiedenartigen Zersetzungsproducten geben.

Wird die Harnsäure an der Luft erhitzt, so entwickelt sie einen starken Geruch nach Blausäure und Cyansäure. Wird die Harnsäure einer trockenen Destillation unterworfen, so entweichen zunächst Blausäure, brenzliche Oele und kohlensaures Ammoniak zuletzt erhält man ein Sublimat, welches aus Harnstoff und Cyanurensäure besteht und in der Retorte bleibt eine braune, stickstoffhaltige Kohle zurück.

Erwärmt man trockene Harnsäure in trockenem Chlorgase, so entweichen Cyansäure, Chlorcyan und Chlorwasserstoff; leitet man zu feuchter Harnsäure Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, so schwillt sie auf und verwandelt sich unter Entwicklung von Cyansäure und Kohlensäure in ein Gemenge von Sal-

miak und Oxalsäure. Leitet man Chlorgas zu einer kochenden Auflösung von Harnsäure, so bildet sich nach *Pelouze* zunächst vierfach oxalsaures Ammoniak, welches später weiter zersetzt wird.

Harnsäure und Salpetersäure:

Je nachdem man verdünnte oder concentrirte Salpetersäure bei höherer oder niedriger Temperatur auf die Harnsäure einwirken lässt, erhält man verschiedene höchst interessante Producte. Von grosser Wichtigkeit ist die Reaction, welche eintritt, wenn man eine Auflösung von Harnsäure oder einer harnsäurehaltigen Substanz in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade vorsichtig eindampft und über den Rückstand einen Hauch von Ammoniak streichen lässt, wobei sich eine schön purpurroth gefärbte Masse (s. Murexid) bildet, welche beim Befeuchten mit etwas Kalihydrat nach *Schlossberger* eine purpurblaue Farbe annimmt. Diese Reaction wird gewöhnlich zur Nachweisung der Harnsäure benutzt (s. analytischen Anhang). Die Producte, welche aus der Harnsäure durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildet werden, sind nun folgende:

1. **Alloxantin** $= C^8H^5N^2O^{10}$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure. Zu seiner Darstellung erhitzt man 1 Thl. Harnsäure erst mit 30 Thln. Wasser zum Sieden, setzt dann allmälig etwas verdünnte Salpetersäure zu, dampft die erhaltene Auflösung bis auf die Hälfte ihres Volumens ab und lässt sie erkalten, wobei sich das Alloxantin krystallinisch abscheidet, während salpetersaures Ammoniak und salpetersaurer Harnstoff, die sich gleichzeitig mit dem Alloxantin bilden, in der Lösung bleiben. Sehr leicht kann man das Alloxantin rein erhalten, wenn man das Alloxan (s. unten) mit Schwefelwasserstoffgas, oder Zink und Salzsäure, oder Zinnmonochlorid etc. in Berührung bringt, gewöhnlich stellt man das Alloxantin aus den Mutterlaugen dar, aus welchen sich der grösste Theil des Alloxans (s. Darstellung des Alloxans) ausgeschieden hat. Diese Laugen werden erst mit Kalilauge neutralisirt und dann mit Schwefelwasserstoffgas vollständig gesättigt. Der hierbei entstehende Niederschlag ist ein Gemenge von ausgeschiedenem Schwefel und Alloxantin, er wird gesammelt und das Alloxantin aus demselben durch siedendes Wasser ausgezogen. Aus der siedend heissen Lösung krystallisirt es beim Erkalten heraus. Das Alloxantin krystallisirt in schiefen, vierseitigen, kurzen, farblosen Prismen, an der Luft wird es gelb und mit Ammoniak in Berührung wird es roth. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; seine Lösung röthet Lackmuspapier.

Das Alloxantin erleidet sehr leicht Zersetzungen. Im krystallisirten Zustande enthält es gewöhnlich 3 Aeq. Krystallwasser, ist also $= C^8H^5N^2O^{10} + 3\,aq.$ Wird es auf 150° erhitzt, so entweicht das Krystallwasser und es bleibt wasserfreies Alloxantin zurück. In höherer Temperatur wird es zerstört. Erwärmt man Alloxantin mit verdünnter Salpetersäure oder mit salpetersaurem Silberoxyd oder seleniger Säure, so giebt es 1 Aeq. Wasserstoff ab und geht in Alloxan (s. dieses) über. Wird das Alloxantin mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt, so zerfällt es zu Harnstoff (s. diesen) und Kohlensäure, während zugleich etwas Wasser gebildet wird. Löst man Alloxantin in Ammoniak und lässt die Lösung bei Zutritt der Luft verdunsten, so wird Sauerstoff absorbirt und es bleibt als Rückstand **oxalursaures Ammoniak** $= H^4N, \widehat{HO}, C^6H^3N^2O^7$ in zarten, seidenglänzenden, in kochendem Wasser leicht löslichen Krystallen. Dasselbe Salz bildet sich auch direct aus der Harnsäure, wenn man die Lösung der-

selben in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak übersättigt und abdampft. Löst man das oxalursaure Ammoniak in warmem Wasser, vermischt die Lösung mit Schwefelsäure und kühlt die Mischung rasch ab, so scheidet sich die **Oxalursäure, Anabensäure** im Hydratzustande = $HO, C^6H^3N^2O^7$ als glänzend weisses, krystallinisches, sauer schmeckendes, in Wasser schwer lösliches Pulver aus. Kocht man die Oxalursäure lange Zeit mit Wasser, so zerfällt sie in Oxalsäure und oxalsauren Harnstoff. Die Oxalursäure ist eine starke Säure, vereinigt sich leicht mit den Basen zu jedoch noch wenig bekannten Salzen, welche sich auch bilden, wenn man die Lösungen der parabansauren Salze (s. unten) in der Wärme eindampft. Ueberhaupt entsteht die Oxalursäure leicht aus der Parabansäure (s. diese), wenn man Ammoniak auf letztere einwirken lässt. **Oxalursaures Silberoxyd** entsteht, wenn man eine Auflösung von Alloxantin mit frisch gefälltem Silberoxyd zum Kochen erhitzt. Es entwickeln sich hierbei Gase und es fällt zugleich metallisches Silber nieder.

Kocht man eine Lösung von Alloxantin in luftfreiem Wasser mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen, so entsteht erst eine purpurrothe Färbung, welche aber rasch verschwindet, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein neuer Körper, das **Uramil** = $C^8H^5N^3O^6$ in harten, atlasglänzenden, in Wasser nicht, in Ammoniak leicht löslichen Krystallen aus. Aus der ammoniakalischen Lösung kann das Uramil durch Säuren wieder unzersetzt gefällt werden. Lässt man aber eine Lösung von Uramil in Ammoniak an der Luft stehen, so färbt sie sich erst rosenroth, beim Verdampfen aber prachtvoll purpurroth und es scheidet sich das schönste und interessanteste Zersetzungsproduct der Harnsäure aus, das **Murexid, purpursaure Ammoniak** = $C^{12}H^6N^5O^8$. Dasselbe entsteht bei vielen andern Zersetzungen der Harnsäure oder der Zersetzungsproducte derselben. Es kann z. B. leicht dargestellt werden, wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung eindampft, bis sie eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat; dann auf 70° sich abkühlen lässt, mit verdünntem Ammoniak sättigt und ruhig erkalten lässt, wobei sich das Murexid ausscheidet. Oder man löst 2 Thle. Alloxantin und 3½ Thle. wasserhaltiges Alloxan gemeinschaftlich in kochendem Wasser, sättigt die Lösung, nachdem sie sich auf 70° abgekühlt hat, mit kohlensaurem Ammoniak (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) und lässt die dunkel purpurfarbige Lösung erkalten, wobei sich ebenfalls Murexid ausscheidet. Sehr rein und leicht erhält man endlich das Murexid, wenn man gleiche Theile Uramil und Quecksilberoxyd mit 40 Thln. Wasser unter Zusatz einer sehr geringen Menge von Ammoniak kocht, die Flüssigkeit heiss filtrirt und erkalten lässt.

Das Murexid krystallisirt in kleinen, kurzen, vierseitigen Prismen; zwei Flächen zeigen bei auffallendem Lichte den prachtvollsten grünen Metallglanz, wie ihn die Flügeldecken der Canthariden besitzen. Die zwei andern Flächen haben mehr einen braunen Schiller. Bei durchfallendem Lichte erscheinen die Krystalle sehr schön granatroth und durchsichtig. Im gepulverten Zustande erscheint das Murexid als braunrothes Pulver, welches aber unter dem Polirstahle leicht den ausgezeichneten grünen Metallglanz annimmt. Das Murexid ist in Alkohol und Aether nicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leicht mit intensiver Purpurfarbe löslich; ist indifferent, luftbeständig; dagegen wird es zersetzt, wenn man seine wässerige Lösung einige Zeit kocht und es scheidet sich dann eine nicht näher bekannte, gelbe, gallertartige Substanz aus. Das Murexid wird von allen Mineralsäuren augenblicklich zersetzt. Löst man z. B. Murexid in kochendem Wasser auf und versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich leichte, weisse, perlmutterglänzende Blättchen eines neuen Körpers, des **Murexans, Purpursäure** = $C^6H^4N^2O^5$ ($C^{12}H^8N^4O^{10}$), aus und in der Lösung bleiben Ammoniak, Harnstoff, Alloxan und Alloxantin. Das Murexan reagirt neutral, ist in Wasser und verdünnten Säuren nicht, in concentrirter Schwefelsäure und Alkalien leicht zu farblosen Flüssigkeiten löslich, doch sättigt es die Alkalien nicht. Lässt man eine Lösung des Murexans in verdünntem wässerigem Ammoniak an der Luft verdunsten, so färbt sich dieselbe allmälig prachtvoll roth und es fällt Murexid nieder. Leitet man zu einer concentrirten Lösung von Murexid Schwefelwaserstoff, so fällt ebenfalls Murexan nieder und in der Lösung bleiben Ammoniak und Alloxantin. In Kalilauge löst sich das Murexid leicht mit purpurblauer Farbe auf. Wird diese Lösung gekocht, so verschwindet allmälig die Färbung und aus der farblosen Flüssigkeit schlagen verdünnte Mineralsäuren reines Murexan nieder.

Nach *Fritzsche* existirt noch eine andere Substanz, welche von demselben Purpursäure genannt wird, welche aber im reinen Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen bekannt ist. Alle ihre Salze seien durch eine rothe Farbe und durch einen grünen Metallglanz ausgezeichnet, im Wasser meist schwer auflöslich. — Das Uramil ist in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich, durch concentrirte Salpetersäure wird es in Alloxan (s. dieses) umgewandelt, durch

Erwärmen mit verdünnter Kalilauge geht das Uramil allmälig in einen grünglänzenden Körper über, der viele Aehnlichkeit mit dem Murexid hat. Wird das Uramil anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Verdampfen farblose, lebhaft glänzende, an der Luft roth werdende, Lackmuspapier röthende, in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht lösliche Prismen der sogenannten **Uramilsäure** $= C^{16}H^{10}N^{5}O^{15}$ herauskrystallisiren. Wird die Uramilsäure noch längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so scheint sie eine weitere Zersetzung zu erleiden. Auch durch Salpetersäure wird sie in eine neue krystallinische doch noch nicht analysirte Substanz verwandelt.

Dampft man eine Lösung von Alloxantin mit überschüssiger Salzsäure rasch bis auf ein kleines Volumen ein und behandelt man nach dem Erkalten den Rückstand mit Salpetersäure, so bleibt eine neue Säure, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten wird, die **Allitursäure** $= HO, C^{6}H^{2}N^{2}O^{3}$ zurück. Diese krystallisirt in voluminösen, gelblichen, in Wasser in der Wärme leicht löslichen, kleinen Krystallen. Durch Kochen mit Kalilauge wird sie unter Ammoniakentwicklung zersetzt. In der von der Allitursäure abgegossenen Salpetersäure-Lösung befindet sich neben Alloxan und Parabansäure noch eine besondere Säure, die **Dilitursäure** $= 2HO, C^{8}HN^{3}O^{8}$ (?), welche jedoch im reinen Zustande nicht, sondern nur verbunden mit Ammoniak und Metalloxyden bekannt ist. Das **dilitursaure Ammoniak** krystallisirt in prachtvoll glänzenden, gelben Blättchen.

Das Alloxantin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es mit Barytwasser einen schönen veilchenblauen Niederschlag giebt. Dieser wird beim Erwärmen unter der Flüssigkeit erst weiss, verschwindet dann vollständig und nach einiger Zeit scheidet sich das Barytsalz der Alloxansäure (s. Zersetzungen des *Alloxans*) aus.

2. **Alloxan** $= C^{8}H^{4}N^{2}O^{10}$. Das Alloxan, auch **Erythrische Säure** genannt, bildet sich stets neben dem Alloxantin bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure und kann leicht aus dem Alloxantin durch Behandeln des letzteren mit starker Salpetersäure erhalten werden. Alloxan und Alloxantin stehen überhaupt in ausserordentlich naher Beziehung, indem das erstere sich vom letzteren nur durch den Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet und beide leicht in einander übergeführt werden können. Um das Alloxan darzustellen setzt man zu 1 Thl. concentrirter Salpetersäure von 1,41—1,45 spec. Gew. allmälig und unter sorgfältigster Vermeidung von zu starker Erwärmung ½ Thl. Harnsäure, welche sogleich zu Harnstoff und Alloxan zerlegt wird; durch die hierbei freiwerdende salpetrige Säure wird jedoch der Harnstoff sogleich wieder zerstört und es entwickeln sich in Folge dessen gleiche Maasse von Stickstoffgas und Kohlensäuregas. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich nach kurzer Zeit das Alloxan in kleinen glänzenden Krystallen aus. Diese werden auf einem Asbestfilter gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser von höchstens 80° C. daraus das reine Alloxan gewonnen. Nach *Schlieper* kann man das Alloxan noch leichter erhalten, wenn man die Harnsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, wodurch sie ohne Gasentwicklung zu Alloxan und Harnstoff zerlegt wird. Zu diesem Behufe vermischt man 4 Thle. Harnsäure in einer Schale mit 8 Thln. mässig concentrirter Salzsäure und trägt in das Gemenge 1 Thl. fein gepulvertes chlorsaures Kali sehr allmälig und unter beständigem Umrühren ein. Die Masse erwärmt sich freiwillig und wird ganz dickflüssig; sie wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, mehrere Stunden hingestellt, filtrirt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wobei sich das in der Lösung neben Harnstoff vorhandene Alloxan in Alloxantin (s. S. 636) umwandelt, welches sich neben Schwefel ausscheidet, gesammelt und in der doppelten Menge von kochendem Wasser gelöst wird. Die heisse Lösung wird filtrirt, zum Sieden erhitzt

und so lange tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis sich Stickoxydgas entwickelt. Beim Erkalten derselben scheidet sich dann das Alloxan krystallinisch aus. Lässt man das Alloxan aus der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisiren, so erhält man es mit 6 Aeq. Wasser verbunden $= C^8H^4N^2O^{10} + 6aq.$ in grossen, farblosen, lebhaft diamantglänzenden, an der Luft verwitternden Rhombenoctaëdern. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt dagegen *wasserfreies Alloxan* $= C^8H^4N^2O^{10}$ in geschobenen vierseitigen Säulen. Das Alloxan ist in Wasser leicht löslich und ertheilt der wässerigen Lösung einen säuerlich salzigen widerlich metallischen Geschmack; es röthet Lackmuspapier, kann jedoch nicht mit Basen vereinigt werden; seine Lösung färbt die Haut purpurroth und theilt ihr einen unangenehmen Geruch mit.

Das Alloxan erleidet sehr leicht Zersetzungen: Wird es auf 100° erhitzt, so färbt es sich röthlich. In *höherer Temperatur* schmilzt es und zersetzt sich vollkommen. Lässt man einen *electrischen Strom* durch eine wässerige Lösung des Alloxans gehen, so scheidet sich am positiven Pole Sauerstoffgas aus, während sich am negativen Pole Krystalle von Alloxantin bilden. *Kocht man die wässerige Alloxanlösung* einige Zeit, so entwickelt sich Kohlensäure und es bilden sich Alloxantin und *Parabansäure* (s. diese). Kocht man eine wässerige Alloxanlösung mit *Bleisuperoxyd*, so bildet sich unter Entwicklung von viel Kohlensäure, *Harnstoff* (s. diesen). Erwärmt man Alloxan mit *concentrirter Salpetersäure*, so geht es unter Kohlensäure-Entwicklung in *Parabansäure* (s. diese) über. Leitet man in eine *kalte* Alloxanlösung *Schwefelwasserstoffgas*, so fällt ein Gemenge von Schwefel und Alloxantin nieder. Leitet man dagegen zu einer *kochenden* Alloxan- oder Alloxantinlösung *so lange Schwefelwasserstoffgas*, als sich noch Schwefel abscheidet und sättigt man die filtrirte Lösung mit *Ammoniak*, so erhält man beim Verdunsten derselben eine weisse Salzmasse, welche **dialursaures Ammoniak** ist. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt. Löst man das dialursaure Ammoniak in heisser überschüssiger *Salzsäure* auf, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung die reine **Dialursäure** $= HO.C^8H^3N^2O^7$ in farblosen, stark sauer reagirenden Krystallen aus. Werden die Krystalle des wasserfreien Alloxans mit concentrirter *Salzsäure* oder wenig verdünnter *Schwefelsäure* erwärmt, so entwickelt sich Kohlensäuregas und in der Lösung befindet sich saures oxalsaures Ammoniak, während sich Alloxantin ausscheidet. Setzt man das Erhitzen mit der Salzsäure fort, so geht die Zersetzung weiter und es scheidet sich zuletzt, indem das Alloxantin vollständig verschwindet, ein gelber, pulverförmiger, noch nicht näher bekannter Körper aus. Sättigt man eine concentrirte wässerige Lösung von Alloxan vollständig mit *schwefliger Säure*, neutralisirt sie dann mit *Ammoniak* und erhitzt sie zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten weisse, perlmutterglänzende, beim Erwärmen auf 100° unter Verlust von Wasser roth werdende Blättchen von **thionursaurem Ammoniak** $= 2(H^3N, \widehat{HO}), C^8H^5N^3S^2O^{12}$ aus. Vermischt man die warme wässerige Lösung des thionursauren Ammoniaks mit essigsaurem Bleioxyd, so fällt **thionursaures Bleioxyd** als gelatinöse Masse, welche sich unter der Flüssigkeit allmälig in feine concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt, nieder. Vertheilt man das thionursaure Ammoniak in Wasser und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff durch, so fällt Schwefelblei nieder und in der von diesem abfiltrirten Lösung befindet sich die reine **Thionursäure** $= 2HO, C^8H^5N^3S^2O^{12}$, welche beim Verdampfen als stark sauer schmeckende, krystallinische, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Substanz zurückbleibt. Kocht man die wässerige Lösung der Thionursäure längere Zeit, so zerfällt sie zu *Uramil* (s. oben S. 637) und Schwefelsäure. Vermischt man *Alloxan mit Ammoniak* und erwärmt die Mischung gelinde, so färbt sie sich gelb und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte von **mykomelinsaurem Ammoniak.** Wird dieses Salz in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich die reine **Mykomelinsäure** $= C^8H^5N^4O^5$ als Gallerte aus, welche nach dem Trocknen ein gelbes, poröses, nur in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches, Lackmuspapier röthendes, mit den Metalloxyden unkrystallinische Salze bildendes Pulver darstellt. Setzt man zu einer warmen Auflösung von Alloxan allmälig so viel *Barytwasser*, dass sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, oder versetzt man eine Alloxanlösung erst mit Chlorbaryum und dann mit Kalilauge, so fällt beim Erkalten dieser Lösungen **neutrale alloxansaure Baryterde** $= BaO, C^4HNO^4$

als schweres, körniges, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver nieder. Wird dieses Salz mit halb so viel Schwefelsäure, als zu seiner Zersetzung nothwendig ist, übergossen, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden und aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit erhält man beim Verdampfen kleine, weisse, undurchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen von **saurer alloxansaurer Baryterde** = $BaO, HO, 2(C^4HNO^4) + aq$. Aus der Lösung dieses Salzes lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure alle Baryterde ausfällen und beim Verdunsten der filtrirten Lösung bei einer Temperatur, welche 40° nicht übersteigen darf, bilden sich kleine, weisse, warzenförmige, luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle des Hydrates der **Alloxansäure** = HO, C^4HNO^4. 1 Aeq. Alloxan zerfällt, indem es mit Alkalien in Berührung kommt, gerade in 2 Aeq. Alloxansäurehydrat. Diese Säure schmeckt und reagirt sehr stark sauer, sie treibt Essigsäure und Kohlensäure aus ihren Salzen aus, löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffgasentwicklung und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie mit den Metalloxyden ausser neutralen, leicht saure Salze bildet, welche alle leicht in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Die reine Alloxansäure, sowie auch ihre Salze lassen sich jedoch selbst in ihrer wässerigen Lösung nicht ohne Zersetzung erhitzen. Wird die Alloxansäure für sich erhitzt, so schmilzt sie, bläht sich auf und es entweicht Cyansäure. Erhitzt man die wässerige Lösung der Alloxansäure über 60°, so entweicht Kohlensäure und dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ein, so scheidet sich beim Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser in der Kälte ein schneeweisses, körnig krystallinisches, in kaltem Wasser nicht, in siedendem leicht lösliches, auch in Alkalien leicht lösliches Pulver aus, die sogenannte **Leucotursäure** = $C^6H^3N^2O^6$. In der von der ausgeschiedenen Leucotursäure abgegossenen Flüssigkeit befindet sich ein zweites Product der Zersetzung der Alloxansäure, das **Difluan** = $C^6H^4N^2O^5$. Dieses wird erhalten, wenn man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke eindampft und dann den Rückstand mit viel absolutem Alkohol übergiesst. Das Difluan wird in dicken weissen Flocken gefällt, welche zu einer spröden, gummiartigen, leicht zerreiblichen, in Wasser sehr leicht löslichen, scharf bitter und salzig schmeckenden, schwach sauer reagirenden Masse eintrocknen. Das Difluan giebt mit Blei und Silbersalzen sogleich weisse Niederschläge; durch Kali wird es rasch zu Ammoniak und Oxalsäure zerlegt, Salpetersäure oxydirt es zu Alloxan. Erhitzt man die wässerigen Lösungen der alloxansauren Salze zum Kochen, so zerfallen sie, es bilden sich Harnstoff und **mesoxalsaure Salze.** Kocht man z. B. eine gesättigte Lösung von alloxansauer Baryterde in Wasser, so entsteht rasch ein Niederschlag von blättrig krystallinischer **mesoxalsaurer Baryterde** und löst man dieses Salz in Wasser, fällt die Baryterde genau durch Schwefelsäure aus und dampft die vom schwefelsaurem Baryt getrennte Flüssigkeit ein, so erhält man weisse, stark sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle von **Mesoxalsäure** = C^3O^4 (s. S. 108). Die Mesoxalsäure wird durch Salpetersäure leicht in Oxalsäure übergeführt. Digerirt man die Alloxansäure mit Salpetersäure, so wird sie in Parabansäure (s. diese) verwandelt.

Setzt man eine Alloxanlösung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser, schnell zusammensinkender und krystallinisch werdender Niederschlag von mesoxalsaurem Bleioxyd.

3. **Parabansäure** = HO, C^3NO^2. Die Parabansäure, welche nur im Hydratzustande oder in Verbindung mit Metalloxyden, nicht wasserfrei bekannt ist, ist das dritte Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure. Sie entsteht besonders wenn man 1 Thl. Harnsäure in 8 Thln. mässig starker Salpetersäure löst und die Lösung bis zur Syrupdicke verdunstet. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Parabansäurehydrat aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Das reine Parabansäurehydrat krystallisirt in farblosen, wasserhellen, sehr stark sauer schmeckenden, in Wasser leicht löslichen, beständigen, beim Erhitzen erst schmelzenden und unter Entwicklung von Blausäure theilweise ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen oder sechsseitigen Säulchen. Sie bildet mit den Metalloxyden Salze, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen sogleich in oxalursaure Salze (s. S. 637) übergehen. Wird die Auflösung der Parabansäure in

Salpetersäure eingedampft, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure salpetersaurer Harnstoff. In einem einzigen Falle erhielt *Schlieper* beim Eindampfen einer salpetersauren Auflösung gelbe, pulverförmige, im reinen Zustande farblose, feine Krystallnadeln von **hydurilsaurem Ammoniak** $= 2(H^3N, \widehat{HO}), C^{12}H^3N^3O^9$. Werden diese mit Kalilauge gekocht und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die **Hydurilsäure** $= 2HO, C^{12}H^3N^3O^9$ als lockeres, krystallinisches, weisses, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und concentrirter Schwefelsäure leicht lösliches, sauer reagirendes Pulver aus. Wird die Hydurilsäure mit Salpetersäure behandelt, so geht sie in **Nitrohydurilsäure** = ? über.

Harnsäure und Kalilösung:

Erhitzt man nach *Städeler* eine Auflösung von Harnsäure in ziemlich concentrirter Kalilösung mehrere Tage lang bis ziemlich zum Sieden, ersetzt das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit, so findet fortwährend eine geringe Ammoniakentwicklung statt. Lässt man die erhaltene Flüssigkeit, welche neutrales harnsaures Kali enthält, unverschlossen stehen, so scheidet sich bald durch Anziehen von Kohlensäure, saures harnsaures Kali als weisses Pulver ab und nach etwa 4 Wochen bilden sich sehr langsam und unter Verschwinden des harnsauren Salzes tafelförmige, glänzende Krystalle von **uroxansaurem Kali** $= 2KO, C^{10}H^8N^4O^{10} + 6$ aq. Dieses Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich und verliert bei 100° das Krystallwasser. Versetzt man seine Lösung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich die reine **Uroxansäure** $= 2HO, C^{10}H^8N^4O^{10}$ in farblosen, microscopischen Tetraëdern oder kurzen Prismen aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich, doch erleidet sie in siedendem Wasser eine Zersetzung und entwickelt Kohlensäure, in Alkohol ist sie unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt sie erst zu einer braunen Flüssigkeit und zersetzt sich dann in höherer Temperatur zu vielen Producten. Ihre übrigen Verhältnisse sind nur sehr oberflächlich mitgetheilt. Die Uroxansäure soll eine zweibasische Säure sein, sie bildet leicht krystallisirende Salze. — Ausser der Uroxansäure bilden sich bei der Einwirkung des Kalihydrats auf die Harnsäure bei Zutritt der Luft auch Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure (s. diese), Harnstoff und eine noch nicht untersuchte sauer reagirende Substanz.

Harnsäure und Bleisuperoxyd:

Vermischt man die Harnsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei, erhitzt diesen bis fast zum Sieden und fügt allmälig so viel Bleisuperoxyd hinzu, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, so entweicht Kohlensäure, es fällt oxalsaures Bleioxyd nieder und in der heiss filtrirten Flüssigkeit befinden sich Harnstoff und eine neue Substanz, das **Allantoïn, Allantoïssäure** $= HO, C^8H^5N^4O^5$, welches letztere sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Das Allantoïn findet sich jedoch auch schon fertig gebildet in der Natur in dem *Liquor Allantoidis*, der Allantoisflüssigkeit der Kühe und nach *Wöhler* in so grosser Menge in dem Harne junger Kälber, dass es leicht daraus auf folgende Weise dargestellt werden kann. Der Kälberharn wird, ohne dass er zum Sieden

als schweres, körniges, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver nieder. Wird dieses Salz mit halb so viel Schwefelsäure, als zu seiner Zersetzung nothwendig ist, übergossen, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden und aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit erhält man beim Verdampfen kleine, weisse, undurchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen von **saurer alloxansaurer Baryterde** = $BaO, HO, 2(C^4HNO^4) + aq$. Aus der Lösung dieses Salzes lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure alle Baryterde ausfällen und beim Verdunsten der filtrirten Lösung bei einer Temperatur, welche 40° nicht übersteigen darf, bilden sich kleine, weisse, warzenförmige, luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle des Hydrates der **Alloxansäure** = HO, C^4HNO^4. 1 Aeq. Alloxan zerfällt, indem es mit Alkalien in Berührung kommt, gerade in 2 Aeq. Alloxansäurehydrat. Diese Säure schmeckt und reagirt sehr stark sauer, sie treibt Essigsäure und Kohlensäure aus ihren Salzen aus, löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffgasentwicklung und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie mit den Metalloxyden ausser neutralen, leicht saure Salze bildet, welche alle leicht in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Die reine Alloxansäure, sowie auch ihre Salze lassen sich jedoch selbst in ihrer wässerigen Lösung nicht ohne Zersetzung erhitzen. Wird die Alloxansäure für sich erhitzt, so schmilzt sie, bläht sich auf und es entweicht Cyansäure. Erhitzt man die wässerige Lösung der Alloxansäure über 60°, so entweicht Kohlensäure und dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ein, so scheidet sich beim Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser in der Kälte ein schneeweisses, körnig krystallinisches, in kaltem Wasser nicht, in siedendem leicht lösliches, auch in Alkalien leicht lösliches Pulver aus, die sogenannte **Leucotursäure** = $C^6H^3N^2O^6$. In der von der ausgeschiedenen Leucotursäure abgegossenen Flüssigkeit befindet sich ein zweites Product der Zersetzung der Alloxansäure, das **Difluan** = $C^6H^4N^2O^5$. Dieses wird erhalten, wenn man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke eindampft und dann den Rückstand mit viel absolutem Alkohol übergiesst. Das Difluan wird in dicken weissen Flocken gefällt, welche zu einer spröden, gummiartigen, leicht zerreiblichen, in Wasser sehr leicht löslichen, scharf bitter und salzig schmeckenden, schwach sauer reagirenden Masse eintrocknen. Das Difluan giebt mit Blei und Silbersalzen sogleich weisse Niederschläge; durch Kali wird es rasch zu Ammoniak und Oxalsäure zerlegt, Salpetersäure oxydirt es zu Alloxan. Erhitzt man die wässerigen Lösungen der alloxansauren Salze zum Kochen, so zerfallen sie, es bilden sich Harnstoff und **mesoxalsaure Salze.** Kocht man z. B. eine gesättigte Lösung von alloxansauer Baryterde in Wasser, so entsteht rasch ein Niederschlag von blättrig krystallinischer **mesoxalsaurer Baryterde** und löst man dieses Salz in Wasser, fällt die Baryterde genau durch Schwefelsäure aus und dampft die vom schwefelsaurem Baryt getrennte Flüssigkeit ein, so erhält man weisse, stark sauer schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle von **Mesoxalsäure** = C^3O^4 (s. S. 108). Die Mesoxalsäure wird durch Salpetersäure leicht in Oxalsäure übergeführt. Digerirt man die Alloxansäure mit Salpetersäure, so wird sie in Parabansäure (s. diese) verwandelt.

Setzt man eine Alloxanlösung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser, schnell zusammensinkender und krystallinisch werdender Niederschlag von mesoxalsaurem Bleioxyd.

3. **Parabansäure** = HO, C^3NO^2. Die Parabansäure, welche nur im Hydratzustande oder in Verbindung mit Metalloxyden, nicht wasserfrei bekannt ist, ist das dritte Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure. Sie entsteht besonders wenn man 1 Thl. Harnsäure in 8 Thln. mässig starker Salpetersäure löst und die Lösung bis zur Syrupdicke verdunstet. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Parabansäurehydrat aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Das reine Parabansäurehydrat krystallisirt in farblosen, wasserhellen, sehr stark sauer schmeckenden, in Wasser leicht löslichen, beständigen, beim Erhitzen erst schmelzenden und unter Entwicklung von Blausäure theilweise ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen oder sechsseitigen Säulchen. Sie bildet mit den Metalloxyden Salze, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen sogleich in oxalursaure Salze (s. S. 637) übergehen. Wird die Auflösung der Parabansäure in

Salpetersäure eingedampft, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure salpetersaurer Harnstoff. In einem einzigen Falle erhielt *Schlieper* beim Eindampfen einer salpetersauren Auflösung gelbe, pulverförmige, im reinen Zustande farblose, feine Krystallnadeln von **hydurilsaurem Ammoniak** $= 2(H^3N, \widehat{HO}), C^{12}H^3N^3O^9$. Werden diese mit Kalilauge gekocht und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die **Hydurilsäure** $= 2\,HO, C^{12}H^3N^3O^9$ als lockeres, krystallinisches, weisses, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und concentrirter Schwefelsäure leicht lösliches, sauer reagirendes Pulver aus. Wird die Hydurilsäure mit Salpetersäure behandelt, so geht sie in **Nitrohydurilsäure** = ? über.

Harnsäure und Kalilösung:

Erhitzt man nach *Städeler* eine Auflösung von Harnsäure in ziemlich concentrirter Kalilösung mehrere Tage lang bis ziemlich zum Sieden, ersetzt das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit, so findet fortwährend eine geringe Ammoniakentwicklung statt. Lässt man die erhaltene Flüssigkeit, welche neutrales harnsaures Kali enthält, unverschlossen stehen, so scheidet sich bald durch Anziehen von Kohlensäure, saures harnsaures Kali als weisses Pulver ab und nach etwa 4 Wochen bilden sich sehr langsam und unter Verschwinden des harnsauren Salzes tafelförmige, glänzende Krystalle von **uroxansaurem Kali** $= 2\,KO, C^{10}H^8N^4O^{10} + 6\,aq$. Dieses Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich und verliert bei 100° das Krystallwasser. Versetzt man seine Lösung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich die reine **Uroxansäure** $= 2\,HO, C^{10}H^8N^4O^{10}$ in farblosen, microscopischen Tetraëdern oder kurzen Prismen aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich, doch erleidet sie in siedendem Wasser eine Zersetzung und entwickelt Kohlensäure, in Alkohol ist sie unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt sie erst zu einer braunen Flüssigkeit und zersetzt sich dann in höherer Temperatur zu vielen Producten. Ihre übrigen Verhältnisse sind nur sehr oberflächlich mitgetheilt. Die Uroxansäure soll eine zweibasische Säure sein, sie bildet leicht krystallisirende Salze. — Ausser der Uroxansäure bilden sich bei der Einwirkung des Kalihydrats auf die Harnsäure bei Zutritt der Luft auch Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure (s. diese), Harnstoff und eine noch nicht untersuchte sauer reagirende Substanz.

Harnsäure und Bleisuperoxyd:

Vermischt man die Harnsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei, erhitzt diesen bis fast zum Sieden und fügt allmälig so viel Bleisuperoxyd hinzu, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, so entweicht Kohlensäure, es fällt oxalsaures Bleioxyd nieder und in der heiss filtrirten Flüssigkeit befinden sich Harnstoff und eine neue Substanz, das **Allantoïn, Allantoïssäure** $= HO, C^8H^5N^4O^5$, welches letztere sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Das Allantoïn findet sich jedoch auch schon fertig gebildet in der Natur in dem *Liquor Allantoidis*, der Allantoisflüssigkeit der Kühe und nach *Wöhler* in so grosser Menge in dem Harne junger Kälber, dass es leicht daraus auf folgende Weise dargestellt werden kann. Der Kälberharn wird, ohne dass er zum Sieden

kommt, zur Syrupdicke eingedampft, die dicke Masse einige Tage
hingestellt und die erhaltenen Krystalle von Allantoïn vermengt mit
phosphorsaurer und harnsaurer Magnesia, von der Mutterlauge ge-
trennt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in wenig siedendem Wasser
gelöst, durch thierische Kohle entfärbt, die Lösung siedend heiss
filtrirt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und zum Erkalten
hingestellt, wobei reines Allantoïn herauskrystallisirt. Das Allantoïn
krystallisirt in harten, farblosen, lebhaft glasglänzenden, geruch-
und geschmacklosen, in kaltem Wasser wenig, in Aether nicht, in
Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslichen, vierseitigen,
dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden Prismen. Es reagirt
nicht auf Pflanzenpapiere, löst sich in der Wärme leicht in kohlen-
sauren und ätzenden Alkalien und krystallisirt unverändert wieder
heraus; nur von sehr concentrirten Lösungen der ätzenden Alkalien
wird es unter Ammoniakentwicklung in Oxalsäure übergeführt.
Das aus dem Kälberharne dargestellte Allantoïn erscheint gewöhn-
lich in farblosen, dünnen, bündelförmigen Krystallaggregaten. — Das
Allantoïn vereinigt sich mit Silberoxyd zu einer aus kleinen, mi-
croscopischen, klaren, vollkommen sphärischen Kugeln bestehenden
Verbindung $= AgO, C^8H^5N^4O^5$. Auch mit Bleioxyd ist es verbindbar.

Wird das Allantoïn trocken destillirt, so entwickelt es kohlensaures und
Cyanwasserstoff-Ammoniak und hinterlässt eine schwammige Kohle. Wird es mit
concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so zersetzt es sich damit unter
Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu schwefelsaurem Ammoniak. Wird
es mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich in
Harnstoff und in eine neue, weisse, amorphe, sauer reagirende, mit den Basen ver-
bindbare, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlösliche Masse, in die **Allan-
toïnsäure, Allantursäure** $= C^{10}H^7N^4O^9$. Bleibt Allantoïn längere Zeit in
concentrirter Kalilauge gelöst, so bilden sich weder Ammoniak noch
Oxalsäure, sondern es entsteht durch Aufnahme der Bestandtheile zweier Aequi-
valente Wasser eine neue Säure, die **Hidantoinsäure** $= HO, C^8H^8N^4O^8$, welche
im reinen Zustande als weisse, bröckliche, leicht zerfliessliche Masse erscheint. Sie
bildet mit den Metalloxyden syrupartige, nicht krystallisirende, in Wasser leicht lös-
liche Salze, welche aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in dicken weissen
Flocken gefällt werden.

Nach *Schlieper* bildet sich auch Allantoïn, wenn man zu einer
lauwarmen Auflösung von Harnsäure in wenig wässerigem
Kali, allmälig rothes Blutlaugensalz hinzufügt; es entsteht
dann zugleich auch kohlensaures Kali und in geringer Menge eine
eigenthümliche, jedoch noch nicht genau untersuchte, mit den Me-
talloxyden theils krystallisirende, theils amorphe Salze bildende
Säure, die **Lantanursäure** $= C^6H^4N^2O^6$ (?).

Verbindungen: Die Harnsäure ist eine ausserordentlich
schwache Säure. Sie ist nicht im Stande die Kohlensäure
aus ihren Verbindungen auszutreiben, besitzt auch keine saure
Reaction; dennoch kann sie mit allen Metalloxyden und zwar
hauptsächlich zu zweifach sauren Salzen verbunden
werden. Diese sind sämmtlich in Wasser schwer oder un-
lösliche, weisse, erdige, pulverförmige, geruch- und geschmack-
lose Verbindungen, welche sich bei der trockenen Destillation
zersetzen unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak, Cyan-
wasserstoff-Ammoniak, Cyansäure und verschiedenen brenz-

lichen Oelen und andern Producten. Neutrale harnsaure Salze lassen sich nur schwierig, bei vielen Metalloxyden, sowie auch beim Ammoniak gar nicht darstellen. Die neutralen harnsauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich, krystallinisch, reagiren stark alkalisch, ziehen aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an und verwandeln sich in schwer lösliche zweifach saure Salze. Das neutrale harnsaure Kali $= KO, C^5HN^2O^2$ scheidet sich in feinen, ätzend schmeckenden Krystallnadeln aus, wenn man eine in der Kälte mit Harnsäure gesättigte, kohlensäurefreie Kalilösung bei Abschluss der Luft eindampft. Das saure harnsaure Kali $= KO, HO, 2(C^5HN^2O^2)$ scheidet sich als weisses körniges Pulver aus, wenn in die Lösung der Harnsäure in Kalilauge ein Kohlensäuregasstrom geleitet wird; 1 Thl. desselben bedarf 790 Thle. kaltes und 75 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Das neutrale harnsaure Natron $= NaO, C^5HN^2O^2 + aq.$ krystallisirt in harten Warzen und bedarf 77 Thle. kaltes und 85 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Das saure harnsaure Natron ist weiss, körnig und gebraucht zur Lösung 1150 Thle. kaltes und 122 Thle. siedendes Wasser. Das saure harnsaure Ammoniak $= (H^3N, \widehat{HO}), HO, 2(C^5HN^2O^2)$ findet sich in der Natur besonders in den Excrementen der Vögel und Schlangen. Es erscheint als weisses erdiges Pulver, kann auch in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten werden, ist in Wasser fast unlöslich, indem 1 Thl. desselben 1600 Thle. Wasser zur Lösung erfordert. Wird es mit Wasser gekocht, so entweicht allmälig das Ammoniak und es bleibt zuletzt nur Harnsäure zurück. Die saure harnsaure Magnesia $= MgO, HO, 2(C^5HN^2O^2) + 6 aq.$ setzt sich nach mehreren Stunden in warzenförmig gruppirten seidenglänzenden Krystallen ab, wenn man eine gesättigte heisse Lösung von saurem harnsaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Beim Erhitzen auf 170° verliert sie 4 Aeq. ihres Krystallwassers. Sie bedarf 3750 Thle. kaltes, dagegen nur 160 Thle. siedendes Wasser zur Auflösung. Die neutrale harnsaure Kalkerde $= CaO, C^5HN^2O^2$ erscheint als undurchsichtige, körnige, alkalisch reagirende, aus der Luft, Kohlensäure anziehende Masse ohne krystallinische Structur. Sie entsteht beim Kochen von Kalkwasser mit Harnsäure. Sie bedarf 1500 Thle. kaltes und 1440 Thle. siedendes Wasser zu ihrer Lösung. Die saure harnsaure Kalkerde $= CaO$,

$HO, 2 (C^5HN^2O^2) + 2$ aq. ist ein amorphes weisses Pulver, welches zur Lösung 603 Thle. kaltes und 276 Thle. siedendes Wasser braucht. Auch das Bleioxyd vereinigt sich mit der Harnsäure zu einem neutralen und einem sauren Salze, welche aber beide in Wasser ganz unlöslich sind. Löst man Harnsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten **schwefelsaure Harnsäure** $= HO, C^5HN^2O^2 + 4 (HO, SO^3)$ in farblosen, bei 70° schmelzenden, bei 170° sich zersetzenden, an der Luft zerfliessenden Krystallen aus, welche beim Uebergiessen mit Wasser zu Harnsäure und verdünnter Schwefelsäure zerfallen.

2. Hippursäure, Harnbenzoësäure, Urinsäure, Pferdeharnsäure $= HO, C^{18}H^8NO^5$.

Aequivalent = 179.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Die Hippursäure ist gleich der Harnsäure bis jetzt nur im Thierreiche aufgefunden worden. Sie findet sich stets in geringer Menge in dem Harne der Menschen, in grösserer Menge dagegen im Harne der Pferde und Kühe, überhaupt der grasfressenden Thiere. In der neuesten Zeit ist sie auch im Ochsenblute aufgefunden worden. Die Hippursäure kann in grosser Menge gebildet werden, wenn man Benzoësäure oder Zimmtsäure durch den menschlichen Körper wandern lässt. Geniessen wir z. B. Abends vor Schlafengehen eine gewisse Dosis von Benzoësäure, so finden wir in dem den folgenden Morgen gelassenen Harne eine entsprechende Menge von Hippursäure (s. S. 233). Interessant ist die Beobachtung, dass in dem Harne der Pferde nach angestrengterer Arbeit keine Hippursäure, sondern nur Benzoësäure enthalten ist. Zur Darstellung der Hippursäure verwendet man gewöhnlich frischen Pferde- oder Kuhharn, dampft diesen bis auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ Theil seines Volumens ein und versetzt den Rückstand mit Salzsäure, wodurch nach längerem Stehen die rohe Hippursäure, verunreinigt durch hartnäckig anhängende Farbstoffe, gefällt wird. Diese wird gesammelt, in der 10fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers gelöst, mit Kalkmilch gekocht, heiss filtrirt und nach *Liebig* zu der siedenden Flüssigkeit so lange in kleinen Quantitäten Chlorkalk zugefügt bis der Harngeruch verschwunden ist (eine zu grosse Menge von

Chlorkalk ist zu vermeiden), dann wird thierische Kohle zugesetzt, einige Zeit digerirt, heiss filtrirt und aus der klaren farblosen Lösung des hippursauren Kalkes die reine Hippursäure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Oder man lässt den frischen Pferdeharn mit Kalkmilch nur kurze Zeit sieden, colirt, neutralisirt die klare Flüssigkeit sorgfältig mit Salzsäure, kocht die Lösung ein und scheidet aus derselben, nachdem sie erkaltet ist, durch Salzsäure die Hippursäure ab.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Hippursäure ist bis jetzt nur im Hydratzustande bekannt. Beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung scheidet sie sich theils in langen feinen Nadeln, theils in kleinen perlmutterglänzenden Flimmern, theils in grösseren, deutlich ausgebildeten, schief gestreiften, vierseitigen, an den Enden in zwei Flächen auslaufenden Säulen, deren Grundform ein verticales rhombisches Prisma ist, aus. Die Hippursäure besitzt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und fällt auch bei der Zersetzung ihres Kalksalzes durch Salzsäure stets krystallinisch nieder (hierdurch unterscheidet sie sich von der Benzoësäure). Die Hippursäure ist vollkommen farblos, geruchlos, von schwach bitterlichem, nicht saurem Geschmacke, sie röthet Lackmuspapier, schmilzt in der Wärme leicht zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer milchweissen krystallinischen Masse erstarrt; sie ist in Aether schwierig (Unterschied von der Benzoësäure), in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht löslich. Von kaltem Wasser bedarf sie 400 Thle. zur Lösung. Die Hippursäure wird häufig zur Darstellung der Benzoësäure (s. S. 232) benutzt.

Ansichten über die Constitution: Die Constitution der Hippursäure kann sehr verschieden gedacht werden; doch ist so viel gewiss, dass diese Säure als eine gepaarte Säure betrachtet werden muss; und am wahrscheinlichsten ist die Annahme, dass der active Theil derselben wasserfreie Benzoësäure, der Paarling eine Substanz sei, welche durch Aufnahme der Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser leicht in das sogenannte Glycocoll = $C^4H^4NO^3$ übergeht; denn für die Annahme, dass die Benzoësäure in der Hippursäure fertig gebildet vorkommt, sprechen einestheils viele Zersetzungen der Hippursäure, anderntheils auch die leichte Bildungsweise der letzteren aus der Benzoësäure. 1 Aeq. Hippursäure besteht hiernach aus:

1 Aeq. wasserfreiem Glycocoll weniger 1 Aeq. Wasser $= C^4H^3NO^2$
1 Aeq. wasserfreier Benzoësäure $= C^{14}H^5\ O^3$

$C^{18}H^8NO^5$.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Hippursäure ist luftbeständig, auch in ihrer wässerigen Auflösung kann sie lange Zeit gekocht werden, ohne dass sie eine Zersetzung erleidet; wird sie dagegen einer trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich vollständig; es sublimiren Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, es entweicht Blausäure, es bildet sich ein öliges Destillat, dessen Hauptbestandtheil nach *Ramdohr* Stickstoffbenzoyl (s. S. 238) ist und es bleibt eine poröse Kohle zurück. Durch Chlor und chlorige Säure wird die Hippursäure nur langsam angegriffen und in Benzoësäure und Chlorbenzoësäure übergeführt. Verdünnte Mineralsäuren wirken nur nach sehr anhaltendem Kochen zersetzend ein, während concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure oder auch Oxalsäure, die Hippursäure beim Kochen damit in kurzer Zeit zersetzen, unter Bildung von Benzoësäure (s. S. 231) und **Glycocoll, Glykokoll, Glycin, Leimsüss, Leimzucker** $= C^4H^4NO^3, HO = C^4H^5NO^4$. Das Glycocoll ist besonders deshalb ein wichtiges und interessantes Product, da es auch bei den Zersetzungen vieler anderer in den thierischen Organismen vorkommenden Verbindungen ausgeschieden wird (s. Zersetzungen der Cholsäure, des Leims). Im reinen Zustande kann es dargestellt werden, wenn man 1 Thl. Hippursäure mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde lang kocht, die Lösung zur Abscheidung der Benzoësäure mit Wasser versetzt, filtrirt, fast bis zur Trockniss eindampft, wobei Chlorwasserstoff-Glycocoll zurückbleibt, den Rückstand mit Ammoniak versetzt und aus der Lösung das reine Glycocoll durch Zusatz von absolutem Alkohol fällt. Der Niederschlag wird gesammelt und stellt, nachdem er mit Alkohol ausgewaschen worden, das Glycocoll dar. Aus Leim oder Hausenblase erhält man das Glycocoll, wenn man diese Körper so lange mit starker Kalilauge kocht als sich noch Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockniss abgedampft und der erhaltene Rückstand mit 60procentigem Alkohol übergossen. Es lösen sich Glycocoll und Leucin (s. dieses) auf und schwefelsaures Kali bleibt ungelöst zurück. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst das schwerer lösliche Glycocoll in gefärbten Krystallen aus; es wird in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann rein erhalten.

Das Glycocoll krystallisirt leicht in farblosen, wasserhellen, luftbeständigen, geruchlosen, süss schmeckenden, zwischen den Zähnen knirschenden, bei 178° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol kaum, in Aether nicht löslichen monoklinoëdrischen Prismen. Es ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht und auf die Reactionspapiere. Das Glycocoll wird irriger Weise gewöhnlich als eine organische Basis betrachtet; es spielt aber unter den stickstoffhaltigen Körpern eine analoge Rolle, wie der Zucker unter den stickstofffreien; es ist eine indifferente Substanz, die sich nicht nur

mit Säuren, sondern ebenso leicht auch mit Basen und Salzen vereinigen lässt.

Leitet man durch eine Lösung des Glycocolls einen electrischen Strom, so scheidet sich am negativen Pole Ammoniak, am positiven Pole eine Säure ab. Das Glycocoll ist gährungsfähig und zerfällt hierbei zu kohlensaurem Ammoniak und andern Producten. Es löst sich in Mineralsäuren und nicht zu concentrirten Alkalien ohne Zersetzung. Wird es aber einige Zeit mit concentrirter Kalilösung oder mit Baryt oder Bleioxydhydrat gekocht, so bildet es erst eine ausgezeichnet schöne feuerrothe Lösung, welche aber bald wieder unter Ammoniak und Wasserstoffgas-Entwicklung farblos wird und dann kein Glycocoll mehr, sondern nur Oxalsäure und Blausäure enthält. Wird das Glycocoll mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so schwärzt es sich. Durch Chlor, Brom und Jod wird es zersetzt. Schmilzt man Glycocoll mit reinem Kalihydrat zusammen, so zerfällt es in Ameisensäure, Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoff. Leitet man nach *Strecker* zu einer wässerigen Auflösung von Glycocoll salpetrige Säure, so bilden sich unter Entwicklung von Stickstoffgas, Salpetersäure und eine neue Säure, die **Glycolsäure** $= C^4H^4O^6 = HO, C^4H^3O^5$. Dampft man die erhaltene Flüssigkeit ein, so wird die Glycolsäure durch die Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; schüttelt man dagegen die Flüssigkeit sogleich mit Aether, so nimmt dieser die Glycolsäure auf und hinterlässt sie beim Verdampfen. Die Glycolsäure kann man auch erhalten durch Kochen der Benzoglycolsäure (s. unten, Einwirkung von Stickoxydgas und Salpetersäure auf die Hippursäure) mit verdünnten Säuren. Nach *Cloez* soll sie auch in der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Knallquecksilbers (s. S. 58) zurückbleibt, vorkommen. Verdampft die ätherische Lösung der Glycolsäure, so bleibt letztere als farblose, sehr stark sauer schmeckende, nicht krystallisirbare, syrupdicke Flüssigkeit zurück. Sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der Milchsäure, von welcher sie sich nur durch den Mindergehalt von C^2H^2 unterscheidet und sie steht zu dem Glycocoll in genau derselben Beziehung, wie die Milchsäure zum Alanin (s. S. 133). Die Salze der Glycolsäure sind in Wasser sämmtlich auflöslich und krystallisiren meistens schwer in farblosen Krystallkrusten. Das **glycolsaure Zinkoxyd** $= ZnO, C^4H^3O^5 + 2 aq.$ erscheint in zu Krusten vereinigten, kleinen, durchsichtigen Säulen und verliert bei 100° sein Krystallwasser. Versetzt man die Glycolsäurelösung erst mit essigsaurem Bleioxyd und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag (Unterchied von der Milchsäure). Wegen der Aehnlichkeit, welche die Glycolsäure mit der Milchsäure besitzt, hat man für dieselbe auch den Namen **Homolactinsäure** vorgeschlagen. In der neuesten Zeit hat *Dessaigne* dieselbe Säure auch als ein Zersetzungsproduct der Weinsäure kennen gelehrt. Dieser erhielt sie beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung im luftleeren Raume in flachen Krystallen.

Wie schon oben erwähnt worden, ist das Glycocoll sehr verbindungsfähig. Mit Chlorwasserstoff bildet es das **Chlorwasserstoff-Glycocoll** $= C^4H^5NO^4, HCl$, eine in zerfliesslichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen, glänzenden, durchsichtigen, langen, flachen Prismen krystallisirende Verbindung, welche sich selbst wieder mit mehr Glycocoll zu sogenannten basischen Salzen vereinigen kann und welche mit Platinbichlorid eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, viel Krystallwasser enthaltende krystallinische Verbindung bildet, also auch in dieser Beziehung sich auf das Bestimmteste von den wirklichen organischen Basen (s. diese) unterscheidet. Löst man Glycocoll in warmer Salpetersäure auf, so erhält man beim Erkalten entweder nadelförmige oder grosse dem monoklinoëdrischen Systeme angehörende, tafelförmige, luftbeständige, durchsichtige, sauer und süss schmeckende, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle von **salpetersaurem Glycocoll** $= C^4H^5NO^4, NO^5 + aq.$ Diese Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sich scheinbar wie eine gepaarte Säure verhält und mit den verschiedenen Basen meist krystallisirende Verbindungen bildet, welche aber nach *Horsford* als Verbindungen von salpetersauren Salzen mit Glycocoll zu betrachten sind, indem sie auch erhalten werden können, wenn man das Glycocoll mit salpetersauren Salzen zusammenbringt. Diese salpetersauren Metalloxyd-Glycocollverbindungen sind dadurch interessant, dass sie sich beim Erhitzen meistentheils unter Explosion zersetzen. Mit Schwefelsäure kann das Glycocoll in verschiedenen Verhältnissen vereinigt werden. Auch mit Essigsäure und Oxalsäure bildet es krystallinische Verbindungen. Das Glycocoll kann ferner mit vielen Chloriden, z. B. mit Chlorkalium, Chlorplatin Verbindungen eingehen und besonders interessante Verbindungen bildet es mit basischen Metalloxyden. So kennt man das **Glycocoll-Bleioxyd** $= PbO, C^4H^4NO^3$ eine in schönen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung; das **Glycocoll-Kupferoxyd** $= CuO, C^4H^4NO^3 + HO$, eine in herrlich himmelblau gefärbten, in Wasser leicht löslichen, durch Kohlensäure keine Zersetzung erleidenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

welche beim Erwärmen zunächst 1 Aeq. Wasser verliert; das **Glycocoll-Silberoxyd** = $AgO, C^4H^4NO^3$, eine in durchsichtigen, farblosen Krystallkörnern erscheinende Verbindung. Diese sämmtlichen Körper werden erhalten, wenn man die Lösung des Glycocolls mit dem betreffenden Metalloxyde zum Sieden erhitzt. Auch Quecksilberoxyd löst sich leicht in einer schwach erwärmten Lösung von Glycocoll und man erhält beim Erkalten kleine, zusammengewachsene, beim Trocknen allmälig undurchsichtig werdende Krystalle von **Glycocoll-Quecksilberoxyd** = $HgO, C^4H^5NO^4$. Wird die wässerige Lösung dieser Verbindung zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich ameisensaures Ammoniak nebst andern Producten und es fällt metallisches Quecksilber nieder. Eine heisse Lösung von Zinkoxyd in Glycocoll giebt beim Erkalten blättrige seidenglänzende Krystalle von **Glycocoll-Zinkoxyd** = $ZnO, C^4H^5NO^4$; ebenso bildet sich das **Glycocoll-Cadmiumoxyd** = $CdO, C^4H^5NO^4$. Lässt man auf Glycocoll-Zinkoxyd in einem verschlossenen und auf 120° erhitzten Gefässe Chlorbenzoyl einwirken, so bildet sich eine kleine Menge von Hippursäure.

Nach *Dessaigne's* neuesten Beobachtungen röthet ganz reines Glycocoll Lackmuspapier schwach und ist im Stande beim Erhitzen mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, die Essigsäure auszutreiben, sowie bei anhaltendem Kochen mit kohlensaurer Kalkerde eine beträchtliche Menge von Kalkerde aufzulösen. Wird die Lösung des Glycocolls mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali erwärmt, so entsteht eine lasurblaue Flüssigkeit, aus welcher sich auch bei anhaltendem Kochen kein Kupferoxyd ausscheidet. Wird Glycocoll mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt es zu Blausäure, Kohlensäure und Wasser.

Wird die Hippursäure durch Proteïnkörper in Gährung versetzt, so zerfällt sie wie bei der Einwirkung der Säuren in Benzoësäure und Glycocoll, welches sich aber bei länger dauernder Gährung weiter zersetzt. Wird die Hippursäure mit Kalilösung gekocht, so wird ebenfalls Glycocoll abgeschieden und es entsteht benzoësaures Kali. Erhitzt man die Hippursäure mit concentrirter Schwefelsäure, so sublimirt Benzoësäure. Erhitzt man die Hippursäure mit Aetzkalk oder Kalihydrat, so entweicht Ammoniak, es destillirt Benzin (s. S. 233) und zurück bleibt kohlensaure Kalkerde oder kohlensaures Kali.

Löst man 1 Thl. Hippursäure in 4 Thln. kalter rauchender Salpetersäure, setzt unter Wärmevermeidung ein, dem der angewandten Salpetersäure gleiches Volumen Schwefelsäurehydrat zu, verdünnt nach zwei Stunden ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung mit dem dreifachen Volumen Wasser und lässt 12 Stunden ruhig stehen, so scheidet sich eine neue Säure aus, die **Nitrohippursäure** = $HO, C^{18}H^7(NO^4)NO^5$. Diese bildet sich auch, wenn man Nitrobenzoësäure (s. S. 235) durch den Organismus gehen lässt (6 Gramme davon können täglich mehrere Tage hindurch ohne Schaden genossen werden). Sammelt man nachher den Harn auf, so findet man darin die Nitrohippursäure. Der stark sauer reagirende Harn wird mit etwas Salzsäure versetzt, in gelinder Wärme abgedampft, der Rückstand mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdampft, wobei die Nitrohippursäure zurückbleibt. Diese krystallisirt in sauer reagirenden, schönen, farblosen, bei 150—160° schmelzenden und krystallinisch erstarrenden Nadeln. Sie bedarf 271 Thle. Wasser von 23° zur Lösung, dagegen ist sie in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sie bildet mit den Metalloxyden meistens leicht krystallisirende (gewöhnlich sind die Krystalle concentrisch geordnete Nadeln), sämmtlich in Wasser, grösstentheils in Alkohol lösliche Salze, welche sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Entwicklung eines aromatischen Geruches zersetzen.

Wird die Nitrohippursäure lange Zeit mit starker Salzsäure gekocht, so zerfällt sie der Hippursäure analog zu Nitrobenzoësäure und Glycocoll. Wird sie trocken destillirt, so zersetzt sie sich, es sublimirt Nitrobenzoësäure und es entwickelt sich ein an Zimmtöl erinnernder Geruch. Wird sie mit Aetzkalk destillirt, so geht eine ölige, röthliche, ebenfalls zimmtölähnlich riechende Flüssigkeit über. Leitet man in ihre Lösung in Salpetersäure, salpetrige Säure, so scheint sie auch eine Veränderung zu erleiden, ebenso wenn man in die Ammoniaklösung der Nitrohippursäure Schwefelwasserstoff leitet.

Zerreibt man nach *Strecker* und *Socoloff* lufttrockene Hippursäure mit käuflicher Salpetersäure zu einem dünnen Brei, füllt damit einen hohen Glascylinder bis zur Hälfte an und leitet Stickoxydgas hinein, bis die Flüssigkeit klar und deutlich grün geworden ist, so entwickelt sich Stickstoffgas und es scheidet sich, besonders nach Zusatz von Wasser, eine neue Säure aus, die **Benzoglycolsäure** $= C^{18}H^8O^8 = HO,C^{18}H^7O^7$. Diese wird auf einem Filter gesammelt, mit möglichst kaltem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei bald zu einer festen Masse gesteht, welche durch Erwärmen wieder gelöst und in die Kälte gestellt wird, wobei **benzoglycolsaure Kalkerde** $= CaO,C^{18}H^7O^7 + aq.$ in langen, feinen, farblosen Nadeln herauskrystallisirt. Diese werden erst mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier gepresst, wieder in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die reine Benzoglycolsäure als leichtes, weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in flachen Prismen. Die Benzoglycolsäure ist in kaltem Wasser kaum, in heissem und in Alkohol leicht auflöslich; beim Erhitzen schmilzt sie zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur entwickelt sie zum Husten reizende Dämpfe von Benzoësäure und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand. *Strecker* vermuthet, dass die Hippursäure das Amid dieser Säure sei. Die Salze der Benzoglycolsäure sind meistens in Wasser, viele auch in Alkohol löslich und können krystallisiren. Das **benzoglycolsaure Natron** $= NaO,C^{18}H^7O^7 + 6aq.$ krystallisirt leicht in rhombischen Tafeln, versetzt man seine Lösung mit Eisensesquichlorid, so entsteht ein in Wasser unlöslicher, fleischrother Niederschlag von **benzoglycolsaurem Eisenoxyd** $= 2Fe^2O^3,3C^{18}H^7O^7 + 28aq.$

Kocht man die Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycolsäure (s. oben) und man kann annehmen, dass sie aus wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Glycolsäure weniger 1 Aeq. Wasser bestehe:

1 Aeq. wasserfreie Benzoësäure $= C^{14}H^5O^3$
1 Aeq. wasserfreie Glycolsäure weniger 1 Aeq. Wasser $= C^4\ H^2O^4$ (Aepfelsäure?)

sind gleich 1 Aeq. wasserfreie Benzoglycolsäure $= C^{18}H^7O^7$.

Strecker vermuthet, dass sich die Benzoglycolsäure direct aus Glycolsäure und Benzoësäure darstellen lasse, da auch eine entsprechende Benzomilchsäure (s. S. 238) besteht.

Wird die Hippursäure mit frischbereitetem Bleibioxyd (PbO^2) gekocht, so zerfällt sie unter Entwicklung von Kohlensäure, zu Wasser und Benzamid (Benzoamid, s. S. 243). Wird die Hippursäure mit Bleihyperoxyd (PbO^2) und Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entwickelt sich viel Kohlensäure und es bildet sich eine aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse eines neuen Körpers, der von *Schwarz* **Hipparaffin** $= C^{16}H^8NO^2$ genannt

wurde. Das Hipparaffin krystallisirt leicht, schmilzt bei etwa 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur sublimirt es grösstentheils unverändert; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In Wasser, kaltem Alkohol, Ammoniak, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es kaum, in siedendem Alkohol, alkoholischer Kalilösung, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure leicht und ohne Zersetzung und besonders leicht in Aether löslich. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt es Ammoniak, auch durch rauchende Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt, sonst zeichnet es sich durch seine grosse Beständigkeit aus.

Wird die Hippursäure mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, so zerfällt sie zu Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure.

Verbindungen: Die Hippursäure bildet mit den Metalloxyden meistens krystallisirbare Salze. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind in Wasser leicht löslich und schmecken bitter; die Verbindungen mit den schweren Metalloxyden sind meistens nur in heissem Wasser wenig löslich. Das neutrale hippursaure Kali $= KO, C^{18}H^8NO^5$ bildet sich, wenn man kohlensaures Kali vollständig mit Hippursäure sättigt. Es krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser, welche bei 100° entweichen, in kleinen, microscopischen, schiefen, rhombischen Prismen. Das zweifach hippursaure Kali $= KO, HO, 2(C^{18}H^8NO^5$ $+ 2$ aq. erscheint in breiten atlasglänzenden Blättern. Der hippursaure Baryt $= BaO, C^{18}H^8NO^5 +$ aq. krystallisirt in microscopisch kleinen, in Wasser löslichen quadratischen Prismen. Der hippursaure Kalk $= CaO, C^{18}H^8NO^5 + 3$ aq. bildet Prismen oder Blättchen, die dem rhombischen Systeme angehören und in Wasser leicht löslich sind. Gelb gefärbte Krystalle dieses Salzes werden durch das Sonnenlicht, wenn sie feucht sind, in wenigen Tagen gebleicht. Die hippursaure Magnesia $= MgO, C^{18}H^8NO^5 + 5$ aq. krystallisirt in leicht in Wasser löslichen kleinen Warzen. Das hippursaure Kobaltoxydul $= CoO, C^{18}H^8NO^5 + 5$ aq. bildet rosenrothe in Wasser lösliche Krystallwärzchen, welche beim Trocknen über Schwefelsäure violett werden. Das hippursaure Kupferoxyd $= CuO, C^{18}H^8NO^5 + 3$ aq. krystallisirt in blauen, schiefen rhombischen Prismen und ist in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich. Das hippursaure Bleioxyd $= PbO, C^{18}H^8NO^5 + 3$ aq. ist in kaltem Wasser kaum, in heissem etwas löslich und krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Das hippursaure Silberoxyd $= AgO,$

$C^{18}H^{8}NO^{5} + aq.$ ist weiss, nur in heissem Wasser etwas löslich, krystallisirt in microscopisch kleinen Nadeln. Das hippursaure Ammoniak ist nur als saures Salz $= (H^{3}N\widehat{HO})$, $HO, 2(C^{18}H^{8}NO^{5}) + 2 aq.$ bekannt und krystallisirt in schönen, grossen, vierseitigen, vierflächig zugespitzten quadratischen Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Das hippursaure Aethyloxyd $= C^{4}H^{5}O, C^{18}H^{8}NO^{5}$ erhält man durch Lösen von Hippursäure in Alkohol, Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoffgas und Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser, wodurch die Verbindung als schwere ölige Flüssigkeit niederfällt, die beim Waschen mit Wasser fest und krystallinisch wird. Das hippursaure Aethyloxyd krystallisirt in langen, fettig anzufühlenden, seidenartig glänzenden, geruchlosen, scharf nach Terpentinöl schmeckenden, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslichen weissen Nadeln. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, lässt sich entzünden und verbrennt mit röthlicher, leuchtender, stark russender Flamme. Durch Kali und Ammoniak wird es zu Hippursäure und Alkohol zerlegt. Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlor zersetzen es ebenfalls, doch sind die Producte noch nicht genau bekannt. Durch Auflösen von unreinem hippursaurem Aethyloxyd in sehr verdünntem siedendem Alkohol erhielt *Schwarz* beim Erkalten amorphe Hippursäure in blumenkohlartigen Massen.

3. **Kyanurensäure** = ?

Diese Säure ist in der neuesten Zeit in dem unreinen gefärbten Absatze des Hundeharnes aufgefunden worden und soll erhalten werden, wenn man diesen Absatz in Kalkwasser löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, erwärmt und mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in sehr feinen, ungefärbten, lockeren, seidenglänzenden, Lackmuspapier röthenden, im reinen Zustande in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Nadeln aus. Die Kyanurensäure schmilzt in der Wärme zu einer braunen Flüssigkeit, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Hinterlassung einer Spur Kohle; doch scheint sie hierbei zersetzt zu werden, indem das entstandene, feine, weisse, krystallinische Sublimat in Alkohol leicht löslich ist. Die Kyanurensäure ist in Salzsäure, ver-

dünnter Schwefelsäure und Salpetersäure leicht löslich; sie bildet mit den Metalloxyden schön krystallisirende Salze. — Bis jetzt ist ihre Zusammensetzung nicht bekannt. Sie soll stickstofffrei sein; doch habe ich sie zur Zeit hier mit untergebracht, bis nähere Untersuchungen uns genauer mit derselben bekannt machen. Uebrigens soll sie nur suweilen im Hundeharne aufgefunden werden.

4. Hidrotinsäure, Schweisssäure $= HO, C^{10}H^{8}NO^{13}$.

Aequivalent = 195.

Diese Säure ist nach *Favre*'s neuesten Untersuchungen im Schweisse *) enthalten. Im freien Zustande ist sie syrupartig, unkrystallisirbar, löst sich in wasserfreiem Alkohol, bildet mit fast allen Basen lösliche Salze. Das hidrotinsaure Silberoxyd ist $= AgO, C^{10}H^{8}NO^{13}$ gefunden worden, weitere Mittheilungen über diese Säure fehlen zur Zeit noch.

5. Glycocholsäure, Cholsäure *(Strecker)*, Cholinsäure $= HO, C^{52}H^{42}NO^{11}$.

Aequivalent = 465.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Glycocholsäure ist bis jetzt an Alkali gebunden nur in der Galle vieler Thiere aufgefunden worden. Wahrscheinlich ist sie auch in der menschlichen Galle enthalten. Nach *Strecker* bildet sie einen Hauptbestandtheil der Galle **) und kann auf folgende Weise beson-

*) Der **Schweiss** ist die flüssige Aussonderung der Schweissdrüsen, eine wässerige, farblose, etwas salzig schmeckende, eigenthümlich, doch je nach den Hauttheilen, denen er entquollen, sehr verschieden, oft nicht unangenehm aromatisch, oft höchst widerlich riechende Flüssigkeit; oft ist der Schweiss ganz geruchlos. Der Schweiss enthält nur 0,5—1,5 Procent feste Bestandtheile. Nach *Favre*, welcher 40 Liter (!?) Schweiss zur Untersuchung genommen zu haben behauptet, reagirt der zuerst ausbrechende Schweiss stets sauer, der später austretende neutral oder alkalisch. An in absolutem Alkohol unlöslichen Bestandtheilen enthält er: Epidermisfragmente, Spuren von phosphorsauren Alkali und Erdsalzen, viel Chlornatrium, etwas Chlorkalium, sehr wenig schwefelsaure Alkalien und Albuminate; von in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löslichen Bestandtheilen fand *Favre* milchsaures Natron, milchsaures Kali und Hidrotinsäure. Von in Aether löslichen Bestandtheilen fand *Favre* Harnstoff und wenig Fett. Nach den Angaben anderer Physiologen und Chemiker finden sich im Schweisse besonders auch Ammoniak-Salze, Eisenoxyd, gewöhnlich auch Buttersäure, wahrscheinlich auch, besonders im Schweisse der Füsse, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Baldriansäure, Capronsäure u. s. w., ferner Extractivstoffe, zuweilen auch Farbstoffe. Die grosse Schwierigkeit, sich bedeutende Mengen Schweiss zu verschaffen, setzte den Bemühungen vieler Forscher bis jetzt ein unübersteigliches Hinderniss entgegen.

) Die **Galle ist eine der merkwürdigsten und in jeder Beziehung räthselhaftesten thierischen Flüssigkeiten. Sie ist das Secret der Leber und ihre Haupt-

ders aus der Rindsgalle dargestellt werden: Frische Rindsgalle wird im Wasserbade zur Trockniss verdampft, der Rückstand gepulvert, in kochendem Alkohol gelöst und die

bestandtheile können im Blute selbst nicht aufgefunden werden, sondern werden erst in der Leber gebildet; aus Bestandtheilen, welche der Leber durch das Pfortaderblut zugeführt werden, wenigstens sprechen hierfür die meisten Thatsachen. Die Galle des Menschen und der verschiedenen Thiere zeigt gewöhnlich übereinstimmende Eigenschaften; sie ist im frischen Zustande, wie sie aus der Gallenblase eines eben getödteten Thieres entleert worden ist, eine grün bis braun gefärbte, sehr bitter aber nicht zusammenziehend, hintennach gewöhnlich süsslich schmeckende, eigenthümlich moschusähnlich riechende, gewöhnlich schwach alkalisch, oft auch neutral reagirende, ausserordentlich leicht in Fäulniss übergehende, schleimige, fadenziehende, durchscheinende, mit Wasser nur beim Umrühren mischbare Flüssigkeit von ungefähr 1,02 spec. Gew. Die Galle verdankt ihre leichte Zersetzbarkeit hauptsächlich dem Gallenschleime, welcher zu ungefähr 0,15 Procent darin enthalten ist und als fäulnisserregendes Ferment auf die Bestandtheile derselben einwirkt. Befreit man daher die Galle von dem Schleime, indem man sie unmittelbar aus der Gallenblase in concentrirten Alkohol laufen lässt, wodurch der Schleim abgesondert wird, so bleibt beim Verdampfen des Alkohols ein Rückstand, der nicht leicht in Fäulniss übergeht. Wird dieser Rückstand wieder in starkem Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfernung der Gallenfarbstoffe mit thierischer Kohle geschüttelt, filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein farbloser Rückstand, die sogenannte gereinigte Galle. Im Durchschnitt enthält die Menschengalle 14 Procent feste Bestandtheile und von diesen enthalten 100 Thle. etwa 87 Thle. organische und 13 Thle. unorganische Verbindungen. In der Rindsgalle sind 10—13 Procent, in der Schweinsgalle 10—12 Procent feste Bestandtheile.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Galle sind drei Ansichten mitgetheilt worden, die wir hier kurz mittheilen:

1. *Berzelius* und *Mulder*'s Ansicht.

Berzelius hat sich zuerst der mühevollen Arbeit unterzogen, eine allseitige chemische Untersuchung der Galle vorzunehmen, ein wahres Riesenwerk für die damalige Zeit. Er gelangte hierbei zu der Ueberzeugung, dass der Hauptbestandtheil der Galle ein einziger indifferenter, aus den fünf Elementen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bestehender Körper sei, den er **Gallenstoff** oder **Bilin** nannte, später nannte ihn *Gmelin* **Gallenzucker**, *Thenard* **Picromel.** Dieses Bilin ist so complicirt zusammengesetzt und so leicht zur Zersetzung geneigt, dass es unmöglich ist, dasselbe ganz rein abzuscheiden, da es eine theilweise Veränderung schon im thierischen Körper erleidet, ehe die Galle gesammelt werden kann. Es ist der Mutterstoff für eine ganze Reihe von Zersetzungsproducten, welche sich theils bei der Fäulniss, theils beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien aus demselben abscheiden lassen. Die ganze Kenntniss der Galle und der Veränderungen derselben hängt somit nur von der Kenntniss des Bilins und seiner Zersetzungen ab. — Nachdem die von *Berzelius* ausgesprochene Ansicht und mitgetheilten Resultate der Zersetzungen des Bilins von verschiedenen Seiten angegriffen worden, unternahm *Mulder* eine ausführliche Analyse der Galle (diese Analysen wurden sämmtlich mit Rindsgalle vorgenommen) und gelangte hierbei genau zu dem nämlichen Resultate wie *Berzelius*. Auch in der neuesten Zeit vertritt *Mulder* deise Ansicht mit grosser Hartnäckigkeit und hält es für unmöglich, dass die Zusammensetzung der Galle anders aufgefasst werden kann. *Mulder* hat das Bilin so rein als möglich dargestellt und beschreibt es als einen festen, indifferenten, nicht krystallisirbaren, bittersüss schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslichen, mit Basen nicht verbindbaren Körper. Es erleidet, wie auch *Berzelius* gefunden hat, ausserordentlich leicht die verschiedensten Metamorphosen und zersetzt sich auf der einen Seite zu Taurin und Ammoniak, auf der andern Seite zu harzartigen, stickstofffreien, weissen, pulverförmigen, sauer reagirenden, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether meistens löslichen Stoffen, welche alle als Grundformel $C^{50}H^{36}O^{6}$, verbunden mit verschiedenen Mengen der Elemente des Wassers, besitzen. Diese Stoffe sind:

Dyslysin = $C^{50}H^{36}O^{6}$
Cholinsäure . . = $C^{50}H^{38}O^{8}$
Fellansäure . . = $C^{50}H^{39}O^{9}$
Fellinsäure . . = $C^{50}H^{40}O^{10}$
Cholsäure . . . = $C^{50}H^{41}O^{11}$.

gefärbte Lösung erst mit wenig Aether versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein stark gefärbter, mehr oder weniger syrupartiger Niederschlag ab, der fast sämmtlichen Farbstoff

Einige derselben besitzen die Fähigkeit, sich in dem Momente ihrer Entstehung aus dem Bilin mit noch unzersetztem Bilin zu gepaarten Verbindungen zu vereinigen; so bildet die Fellinsäure nach *Berzelius* mit dem Bilin die Bilifellinsäure, die Cholinsäure mit Bilin die Bilicholinsäure. Diese gepaarten Säuren sind jedoch so locker, dass sie schon durch Aether, welcher den grössten Theil des Bilins ausfällt, wenigstens eine theilweise Zersetzung erleiden. So sehr auch *Mulder* diese Ansicht der Constitution der Galle als die allein richtige darzustellen gesucht hat, so tritt dieselbe doch gegen die neueren Untersuchungen immer mehr zurück und wird sich auch nicht halten können, so lange nicht das Bilin wirklich dargestellt wird und *Mulder* gesteht selbst zu, dass das Bilin nie seiner Zusammensetzung nach ermittelt werden könne, weil es sich unter Umständen metamorphosire, die bei keiner chemischen Untersuchung zu vermeiden seien. Hiernach ist und bleibt das Bilin eine Hypothese. Die speciellen Untersuchungen *Mulder's* über die Zersetzungsproducte des Bilins durch Salzsäure oder Fäulniss dürfen übrigens gewiss nicht so ignorirt werden, wie dieses von verschiedenen Seiten geschehen ist.

2. *Demarçay's* Ansicht.

Eine zweite Ansicht über die Zusammensetzung der Galle hat *Demarçay* ausgesprochen. Nach *Demarçay* ist der Mutterstoff der Galle kein indifferenter Körper, sondern ein Salz, **choleïnsaures Natron.** Die Säure dieses Salzes, welche *Demarçay* Choleïnsäure nannte, besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff und wurde von *Liebig* auch **Gallensäure** genannt. Diese Säure erleidet ausserordentlich leicht Zersetzungen und geht hierbei in die von *Berzelius* als Zersetzungsproducte des Bilins bezeichneten Körper über. Bei späteren Untersuchungen wurde in dieser Choleïnsäure auch Schwefel nachgewiesen. Die *Demarçay*'sche Ansicht ist besonders deshalb erwähnungswerth, weil sie als die Vorbereitung zur Entwicklung von

3. *Strecker's* Ansicht

betrachtet werden kann. Unter der Leitung *Liebig's* hat *Strecker* zuerst die Rindsgalle, später die Galle vieler anderer Thiere untersucht und hat folgende jetzt fast allgemein anerkannte Ansicht über die Zusammensetzung derselben mitgetheilt. Die Rindsgalle, wahrscheinlich auch die Menschengalle und die Galle fast aller Thiere, enthält als Hauptbestandtheil zwei organische an Natron oder Kali gebundene Säuren, die bei ihrer leicht vor sich gehenden Zersetzung einerseits dieselben stickstofffreien, meist sauer reagirenden Producte, andererseits verschiedene stickstoffhaltige Producte liefern.

Die eine in der Galle ursprünglich vorkommende Säure ist stickstoffhaltig, aber schwefelfrei. Sie wurde von *Strecker* Cholsäure (von andern Glycocholsäure) genannt. Bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien, oder bei der Gährung, hervorgerufen durch Gallenblasenschleim, zerfällt sie stets in Glycocoll, welches ihren ganzen Stickstoff enthält und in verschiedene stickstofffreie, meistens sauer reagirende Producte, welche sich von einander nur durch einen verschiedenen Gehalt der Bestandtheile des Wassers unterscheiden. Diese Cholsäure ist eine gepaarte Säure und besteht aus einer stickstofffreien Säure im wasserfreien Zustande, der sogenannten Cholalsäure und aus wasserfreiem Glycocoll weniger 1 Aeq. Wasser:

1 Aeq. wasserfreie Cholalsäure	$= C^{48}H^{39}O^{9}$
1 Aeq. wasserfreies Glycocoll weniger 1 Aeq. Wasser	$= C^{4}H^{3}NO^{2}$
1 Aeq. wasserfreie Cholsäure	$= C^{52}H^{42}NO^{11}$.

Die andere in der Galle ursprünglich vorkommende Säure ist stickstoff- und schwefelhaltig. Sie wurde von *Strecker* Choleïnsäure (von andern Taurocholsäure) genannt. Bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien, oder bei der Gährung, hervorgerufen durch Gallenblasenschleim, zerfällt sie stets in Taurin, welches ihren ganzen Schwefel und Stickstoff enthält, und in dieselben stickstofffreien Producte, in welche die Cholsäure zerfällt. (Cholalsäure, Choloidinsäure, Dyslysin. Die genannten Angaben über diese Producte sind bei den Zersetzungen der Cholsäure mitgetheilt.) Auch die Choleïnsäure ist eine gepaarte Säure und besteht aus wasserfreier Cholalsäure und aus Taurin weniger 2 Aeq. Wasser:

und die schwefelhaltige Choleïnsäure enthält. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen und von Neuem mit Aether versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit ein fast farbloser harziger Bodensatz ausscheidet, der sich aber nach

1 Aeq. wasserfreie Cholalsäure . . . = $C^{48}H^{39}O^{9}$
1 Aeq. Taurin weniger 2 Aeq. Wasser = $C^{4}H^{5}NS^{2}O^{4}$

1 Aeq. wasserfreie Choleïnsäure . . = $C^{52}H^{44}NS^{2}O^{13}$

wenigstens lässt die Zersetzung der Choleïnsäure eine solche Zusammensetzung vermuthen.

Anerkennt man die von *Strecker* ausgesprochene Ansicht der Zusammensetzung der Galle als die richtige; betrachtet man also mit *Strecker* die Galle als ein Gemenge von cholsaurem Alkali und choleïnsaurem Alkali, so beruht die Verschiedenheit der Gallen bei verschiedenen Thierclassen hauptsächlich nur in dem verschiedenen Verhältnisse, in welchem beide Salze mit einander gemengt vorkommen. Bei ein und derselben Thiergattung bleibt sich das Verhältniss ziemlich gleich; doch findet sich meistens mehr choleïnsaures Alkali als cholinsaures. Da nun die Choleïnsäure den ganzen in der Galle vorkommenden Schwefel enthält (nur eine kleine Menge Schwefel rührt immer auch von kleinen Mengen von in der Galle enthaltenen schwefelsauren Salzen her), so lässt sich durch blosse quantitative Bestimmung des letztern, wenigstens annähernd, die Menge dieser Säure berechnen, indem je 5,9 Thle. Schwefel 100 Thln. choleïnsaurem Natron entsprechen. *Bensch* und *Strecker* haben in dieser Beziehung vielfache Untersuchungen angestellt, jedoch hierzu nicht die ganze Galle, sondern nur den in Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Theil (das Gemenge von cholsaurem und choleïnsaurem Natron) angewandt, nachdem sie denselben vorher bei 110° getrocknet hatten. Sie erlangten folgende Resultate:

100	Thle.	Schweinegalle	enthalten	0,3—0,4	Thle. Schwefel	*(Bensch)*
100	,,	Ochsengalle	,,	3,4—3,8	,, ,,	,,
100	,,	Kalbsgalle	,,	4,9	,, ,,	,,
100	,,	Wolfsgalle	,,	5,0	,, ,,	,,
100	,,	Hühnergalle	,,	5,0	,, ,,	,,
100	,,	Fuchsgalle	,,	5,2	,, ,,	,,
100	,,	Ziegengalle	,,	5,2	,, ,,	,,
100	,,	Schafgalle	,,	5,3—5,7	,, ,,	,,
100	,,	Bärengalle	,,	5,8—5,9	,, ,,	,,
100	,,	Hundegalle	,,	5,9—6,2	,, ,,	*(Strecker* und *Bensch)*
100	,,	Schlangengalle	,,	6,2	,, ,,	*(Schlieper)*
100	,,	Gänsegalle	,,	6,2—6,5	,, ,,	*(Marsson)*
100	,,	Flussfischgalle	,,	5,5—5,6	,, ,,	*(Bensch)*
100	,,	Seefischgalle	,,	5,8—6,0	,, ,,	*(Strecker).*

Alle hier genannten Gallen enthalten, mit einziger Ausnahme der Schweinegalle, ein und dieselbe Cholsäure und Choleïnsäure. *Marsson*, welcher die Gänsegalle untersucht und darin hauptsächlich nur die schwefelhaltige Choleïnsäure aufgefunden hat, glaubt zwar, dass letztere von der Choleïnsäure der Ochsengalle verschieden sei und nennt sie daher **Chenocholinsäure.** Mit Bestimmtheit hat aber *Strecker* in der Schweinegalle, die durch ihren geringen Schwefelgehalt ausgezeichnet ist, eine der Cholsäure homologe Säure, die Hyocholsäure (s. diese) in überwiegender Menge und nur sehr wenig von einer schwefelhaltigen, der Choleïnsäure homologen Säure, die Hyocholeïnsäure aufgefunden. Eigenthümlich ist endlich noch das Verhältniss, dass sich die beiden Säuren in der Galle des Ochsen, dessen Nahrung überwiegend Kali enthält, ebenso in der Galle der Süsswasserfische fast nur mit Natron, dagegen in der Galle der Seefische, die in einem an Natron so reichen Medium leben, fast nur mit Kali verbunden vorfinden.

Die Normalbestandtheile der Galle sind ausser den cholsauren und choleïnsauren Alkalien noch folgende: Gallenfarbstoffe (s. Cholepyrrhin, Biliverdin), Cholesterin (s. S. 218), Fette und fettsaure Alkalien, Schleim, unorganische Verbindungen, hauptsächlich Chlornatrium, etwas kohlensaures und phosphorsaures Natron, phosphorsaurer Kalk und Talkerde, Spuren von schwefelsauren Salzen, von Eisen und Mangan. Bei Krankheiten hat man ausser diesen Bestandtheilen in der Galle aufgefunden: Eiweiss, Harnstoff, einen krystallisirbaren, smaragdgrünen, beim Erwärmen unter Bildung rother Dämpfe sublimirenden, jedoch nicht näher beschriebenen Körper, welcher **Erythrogen** genannt wurde, Schwefelwasserstoff und Ammoniaksalze.

kurzem Verweilen in der Flüssigkeit in eine Masse von strahlenförmig gruppirten Krystallnadeln, in *Platner's* krystallisirte Galle (ein Gemenge von glycocholsaurem Natron und glycocholsaurem Kali) verwandelt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen, noch feucht in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht hierbei eine milchige Flüssigkeit, die nach einigen Stunden eine solche Menge von feinen weissen Krystallen abscheidet, dass sie häufig zu einer dicken Masse erstarrt; gewöhnlich befinden sich zwischen den Krystallen einige ölartige gefärbte Tropfen. Die Krystallmasse wird auf ein Filter geworfen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei die Oeltröpfchen verschwinden; dann wird der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, worin er sich grösstentheils löst, die Lösung heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Es scheiden sich dann ganz reine Krystallhaare der Glycocholsäure aus. Diese werden mit kaltem Wasser abgewaschen und am besten über Schwefelsäure getrocknet.

Die nach eben erwähnter Methode am leichtesten zu erhaltende Glycocholsäure krystallisirt in weissen, süss und etwas bitter schmeckenden, Lackmuspapier röthenden, so ausserordentlich feinen Krystallhaaren, dass selbst bei 300-facher Vergrösserung an denselben kaum ein Durchmesser zu beobachten ist. Frisch auf dem Filter gesammelt bilden diese Haare ein voluminöses Netz, das aber während des Trocknens immer mehr zusammenfällt, so dass zuletzt nur noch ein seidenglänzendes dünnes Blatt übrig bleibt. Die Glycocholsäure ist in Wasser schwer löslich. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen nur 3,3 Thle., 1000 Thle. kochendes Wasser dagegen 8,3 Thle. der Säure auf. Kocht man die Glycocholsäure längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich in eine in Wasser ganz unlösliche Modification, sogenannte **Paracholsäure**, welche sich in perlmutterglänzenden Schüppchen ausscheidet. Wird die Paracholsäure wieder in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich wieder die gewöhnliche Glycocholsäure aus. Die Glycocholsäure ist in Alkohol, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Kali und Natronlauge, Ammoniak und Barytwasser sehr leicht, in Aether dagegen nur wenig löslich. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch Zusatz von Essigsäure wieder unver-

ändert, jedoch in einem amorphen harzartigen Zustande ausgefällt. Die Glycocholsäure ist somit in drei verschiedenen Zuständen bekannt: 1) krystallinisch und in Wasser löslich, 2) krystallinisch aber in Wasser unlöslich (Paracholsäure, deren Krystalle microscopische sechsseitige Tafeln sind), 3) amorph, doch geht sie leicht, wenn man sie mit Aether in Berührung bringt, wieder in den krystallinischen Zustand über. In einem harzigen Zustande erhält man die Glycocholsäure auch beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in der Wärme. Aus ihren Lösungen wird sie nur durch dreifach basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) gefällt. — Die Constitution der Glycocholsäure ist schon in der Anmerkung über Galle (S. 654) beschrieben worden.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wie wir schon in der Anmerkung über Galle im Allgemeinen S. 654 gesehen haben, ist die Glycocholsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht Umsetzungen erleidet. Wird sie erhitzt, so schmilzt sie und zersetzt sich vollständig. Bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren oder durch die gährungserregende Wirkung des Gallenblasenschleimes zerfällt sie zunächst in zwei neue Körper, in das Glycocoll, welches wir schon auf S. 646 unter den Zersetzungsproducten der Hippursäure beschrieben haben und in eine neue stickstofffreie Säure, welche durch Abgabe oder Aufnahme der Bestandtheile von Wasser leicht Metamorphosen erleidet, wie aus nachstehenden Angaben ersichtlich wird.

Glycocholsäure mit Alkalien:

Kocht man nach *Strecker* die Glycocholsäure 12 Stunden oder länger mit einer heiss gesättigten Lösung von Barythydrat, so entwickelt sich fortwährend etwas Ammoniak (ein Product der Zersetzung des entstandenen Glycocolls), die Flüssigkeit bleibt klar, erstarrt aber beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, aus welcher durch kochendes Wasser das gebildete Glycocoll (s. S. 646) ausgezogen werden kann, während das Barytsalz einer neuen Säure, der

Cholalsäure *(Strecker)*, **Cholsäure** (nach *Demarçay*, *Gmelin*, *Mulder* und vielen andern Chemikern) = $HO, C^{48}H^{39}O^{9}$ *(Strecker)* oder = $C^{50}H^{41}O^{11}$ *(Mulder)* grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Dieses Salz wird dann mit Salzsäure übergossen, welche den Baryt unter Bildung von Chlorbaryum und Wasser aufnimmt, die Cholalsäure aber als harzartige Substanz ausscheidet, die bei längerem Liegen in der Flüssigkeit hart und zerreiblich wird; sie wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem sie sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Aus der Alkohollösung krystallisirt die Cholalsäure theils in quadratischen Pyramiden mit abgestumpften Seitenecken, theils in quadratischen Tetraëdern = $HO, C^{48}H^{39}O^{9} + 5\,aq.$ Diese Krystalle sind farblos, glasglänzend, leicht zerreiblich, von bitterem hintennach wenig

süssem Geschmack; sie lenken die Polarisationsebene nach rechts, brauchen zur Lösung 4000 Thle. kaltes und 750 Thle. siedendes Wasser, lösen sich aber leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Weingeist auf. An trockener Luft verlieren sie etwas Krystallwasser, werden undurchsichtig und weiss und bei 100° entweicht das sämmtliche Krystallwasser und es bleibt das reine Cholalsäurehydrat zurück. Die Cholalsäure ist auch in Aether löslich und erfordert von diesem 27 Thle.; aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich in rhombischen Tafeln des geraden rhombischen Systemes = $HO, C^{48}H^{39}O^{9} + 2$ aq. aus und diese Krystalle verlieren bei 100° nur 1 Aeq. ihres Krystallwassers. Die Cholalsäure reagirt stark sauer, sie bildet mit den Basen krystallisirbare, sämmtlich in Alkohol, theilweise auch in Wasser lösliche, meist bitter hintennach wenig süss schmeckende Salze. Das **cholalsaure Kali** = $KO, C^{48}H^{39}O^{9}$ wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung in nadelförmigen Krystallen gefällt. Es ist in Wasser leicht löslich und bleibt beim Verdampfen der wässerigen Lösung als firnissartige Masse zurück. Die **cholalsaure Baryterde** = $BaO, C^{48}H^{39}O^{9}$ ist in Alkohol leicht, in Wasser schwieriger löslich, krystallisirt in Warzen, wird durch freie Kohlensäure langsam zersetzt. Die **cholalsaure Kalkerde** = $CaO, C^{48}H^{39}O^{9}$ erscheint als amorpher, dicker, molkiger Niederschlag, wird aber durch Aether krystallinisch. Das **cholalsaure Silberoxyd** ist in Wasser wenig löslich, krystallinisch, wird bei 100° nach und nach schwarz. Die wässerige Lösung des cholalsauren Kalis giebt mit Chlorbaryum keinen, mit Chlorcalcium einen dicken kleisterartigen, mit Kupferlösung einen bläulich weissen, mit Manganoxydullösung einen halb krystallinischen, mit Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxydsalzen weisse Niederschläge. Die Cholalsäure ist deshalb von ganz besonderem Interesse, weil sie wohl mit Bestimmtheit als der active Bestandtheil der gepaarten Glycocholsäure sowohl wie der Choleïnsäure betrachtet werden kann (vergl. Anmerkung S. 654). Ueber ihre Bildungsweise und Constitution selbst wissen wir zur Zeit noch nichts Gewisses. Bemerkenswerth ist aber die von *Lehmann*, jedoch ausdrücklich nur als Vermuthung mitgetheilte Ansicht, dass einestheils die Fette, welche der Leber mit dem Pfortaderblute zugeführt werden, anderntheils die grosse Menge von Zucker, welcher in der Leber selbst entsteht, wahrscheinlich ihre Bildung veranlassen, indem man die wasserfreie Cholalsäure als eine gepaarte Verbindung von wasserfreier Oleinsäure mit $C^{12}H^{6}O^{6}$ (Zucker weniger Wasser) betrachten kann:

1 Aeq. wasserfreie Oleinsäure	= $C^{36}H^{33}O^{3}$
1 Aeq. Zucker weniger Wasseratome	= $C^{12}H^{6}O^{6}$
1 Aeq. wasserfreie Cholalsäure . . .	= $C^{48}H^{39}O^{9}$.

Für diese Ansicht spricht besonders der Umstand, dass die Oelsäure mit Zucker und Schwefelsäure eine ganz analoge Reaction giebt wie die Cholalsäure (s. unten bei Zersetzungen der Cholalsäure und analytischer Anhang bei Gallenprobe), nur mit dem Unterschiede, dass die Reaction bei der Oelsäure viel langsamer und nur bei Zutritt der Luft eintritt. Gegen diese Ansicht spricht jedoch der Umstand, dass die Cholalsäure bei der trockenen Destillation keine

Fettsäure liefert, wie die Oelsäure und alle bis jetzt bekannten ölsäurehaltigen Substanzen.

Wie schon erwähnt wurde, erleidet die Cholalsäure sehr leicht weitere Zersetzungen: Die Cholalsäure lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme. Wird sie allmälig erhitzt, so beginnt sie bei 195° zu schmelzen und in etwas höherer Temperatur giebt sie 1 Aeq. Wasser ab und verwandelt sich in eine neue Säure, in die **Choloidinsäure** = $C^{48}H^{39}O^{9}$ (nach *Strecker*) oder die **Fellinsäure** = $C^{50}H^{40}O^{10}$ (nach *Mulder*). Nach *Strecker* erhält man die Choloidinsäure auch unmittelbar aus der Glycocholsäure, wenn man diese mit concentrirter Salzsäure längere Zeit kocht, die hierbei sich ausscheidende Masse mit Wasser wäscht, in Alkohol löst, durch Zusatz von Wasser wieder ausfällt, das Gefällte nochmals in Alkohol löst und die Lösung mit Aether vermischt, wobei sich die reine Säure ausscheidet. *Mulder* erhielt die Fellinsäure nach dreistündigem Kochen von gereinigter Galle (s. Anmerkung S. 653) mit starker Salzsäure. Die Choloidinsäure oder Fellinsäure erscheint als ein amorphes, weisses, oft etwas gelb gefärbtes, in Wasser nicht, in Aether etwas, in Alkohol sehr leicht lösliches, bitter schmeckendes, sauer reagirendes, harziges Pulver. Sie schmilzt unter kochendem Wasser, für sich erhitzt sind dagegen 150° zu ihrer Schmelzung erforderlich. Sie vereinigt sich, obschon sie eine sehr schwache Säure ist und selbst durch Kohlensäure ausgetrieben wird, doch leicht mit den Basen und bildet rein bitter schmeckende, nicht krystallisirende, harzähnliche Salze. Von diesen sind nur die Salze mit Kali und Natron in Wasser leicht, die übrigen dagegen in Wasser nicht, aber sämmtlich in Alkohol auflöslich. Der **choloidinsaure Baryt** ist = $BaO, C^{48}H^{39}O^{9}$ (also gleich zusammengesetzt wie der cholalsaure Baryt, doch in Wasser nicht löslich und amorph).

Wird die Choloidinsäure so lange mit Salpetersäure destillirt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, so erhält man eine grosse Menge theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Producte, wie *Redtenbacher* gezeigt hat. Von flüchtigen Producten werden gebildet: Essigsäure, Metacetonsäure (?), Buttersäure, Baldriansäure (?), Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure und Caprinsäure und ein schweres, betäubend riechendes Oel, Nitracol (s. S. 187), das beim Behandeln mit Kali in Cholacrol (s. S. 187), welches sich durch seinen betäubenden zimmtartigen Geruch auszeichnet, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich ist; und in nitrocholsaures Kali (s. S. 187), welches in citrongelben, quadratischen, bei 100° verpuffenden Tafeln krystallisirt, zerfällt. — In der Retorte zurück bleiben: Korksäure, Lipinsäure, Oxalsäure, Cholesterinsäure (s. S. 219), eine harzige Masse und eine eigenthümliche Säure, die **Choloidansäure** = $C^{16}H^{12}O^{7}$. Diese kann man aus dem dicklichen braungelben Retortenrückstande erhalten, wenn man denselben noch heiss in ein hohes Glas ausgiesst. Beim Erkalten trennt er sich in zwei Schichten, wovon die obere schaumartige aus Choloidan-Krystallen besteht, welche gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Choloidansäure krystallisirt in atlasglänzenden, haarförmigen, asbestartigen, selbst in siedendem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslichen, Lackmuspapier röthenden Prismen. Sie giebt mit den Metalloxyden unkrystallinische, in Wasser schwer oder nicht lösliche Salze. Durch Salpetersäure oder Salzsäure wird sie nicht zersetzt; dagegen verkohlt sie beim Erhitzen. Die Zersetzung der Choloidinsäure durch Salpetersäure zeigt hiernach viele Analogie mit der Zersetzung, welche die Oelsäure durch dieselbe Säure erleidet. Wird die Choloidinsäure mit Zucker und Schwefelsäure in Berührung gebracht, so zeigt sie die Erscheinung der *Pettenkofer*'schen Gallenprobe (s. analytischer Anhang, Gallenprobe).

Wird die Choloidinsäure (*Mulder*'s Fellinsäure) etwa drei Stunden mit Salzsäure gekocht, so geht sie unter Abgabe der Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser wahrscheinlich zunächst in **Fellansäure** = $C^{50}H^{39}O^{9}$ über, welche *Berzelius* und *Mulder* besonders aus gefaulter Galle dargestellt haben. Die Fellansäure ist ein weisses Pulver, sie schmilzt schon bei 100°, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit rauchender Flamme ohne Rückstand, sie ist nicht krystallinisch und erscheint im geschmolzenen Zustande als durchscheinende harzige Substanz; sie schmeckt bitter, löst sich leicht in Barytwasser (Unterschied von der Fellinsäure, welche in Barytwasser unlöslich ist) und bildet mit den Alkalien in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende, gummiartige Salze, deren Lösungen wie Seifenwasser schäumen. Mit neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie reichliche Niederschläge, ebenso mit den meisten andern Metalloxydsalzen (die Fellansäure wurde von *Strecker* nicht dargestellt).

Kocht man nach *Mulder* die Fellansäure etwa drei Stunden mit starker Salzsäure, so geht sie unter Abgabe der Bestandtheile von 1 Aeq.

Wasser in **Cholinsäure** *(Berzelius)* = $C^{50}H^{38}O^{8}$ über. Dieselbe Säure tritt sehr häufig als Zersetzungsproduct der Galle, sowohl bei unmittelbarer Einwirkung von Säuren auf die gereinigte Galle, als auch bei der Fäulniss der Galle auf. Sie ist nach *Mulder* ausserordentlich schwer rein zu erhalten, indem sie sich gewöhnlich mit der Fellinsäure zugleich bildet und deshalb ist nach *Mulder* die Choloidinsäure der meisten Chemiker keine reine Substanz, sondern ein blosses Gemenge dieser beiden Säuren. Die Cholinsäure theilt mit der Fellinsäure die Fähigkeit, sich mit Bilin zu einer gepaarten Verbindung zu vereinigen. Beide Säuren sind schwer ganz trocken zu erhalten, weil sie den Alkohol, aus dessen Lösung sie durch Wasser gefällt werden, sehr hartnäckig zurückhalten, eine Eigenschaft, die nach *Mulder* allen diesen von der Glycocholsäure abstammenden Körpern zukommt. Die reine Cholinsäure ist weiss, pulverförmig, amorph, schmilzt in der Wärme oder unter kochendem Wasser wie ein Harz, schmeckt bitter, ist in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht, doch nicht so leicht wie die Fellinsäure löslich. In Barytwasser ist sie unlöslich, da sie mit Baryt ein in Wasser nicht, in Alkohol beinahe unlösliches Salz bildet. Eine alkoholische Lösung von fellinsaurem Baryt löst jedoch den cholinsauren Baryt leicht mit auf. Wird die Cholinsäure mit Kalilauge gekocht, so geht sie unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser wieder in Fellinsäure über. Sie unterscheidet sich von der Fellinsäure hauptsächlich dadurch, dass ihr Bleioxydsalz sowohl in Wasser als in Alkohol unauflöslich ist. *Strecker* hat die Cholinsäure nicht berücksichtigt.

Kocht man nach *Mulder* die Cholinsäure etwa drei Stunden mit starker Salzsäure, so geht sie unter Abgabe der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser in **Dyslysin** = $C^{50}H^{36}O^{6}$ (nach *Mulder*) oder = $C^{48}H^{36}O^{6}$ (nach *Strecker*) über. Da das Dyslysin das Endproduct der Einwirkung der Salzsäure (s. unten) auf die Säuren der Galle überhaupt ist, so kann man es auch aus der gereinigten Galle darstellen, wenn man diese lange genug mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure kocht; natürlich entsteht es auch beim anhaltendem Kochen der Cholalsäure, Choloidinsäure, Fellinsäure und Fellansäure mit Salzsäure. Es wird ferner erhalten, wenn man die Cholalsäure oder die Choloidinsäure längere Zeit einer Temperatur von 295—300° aussetzt; und endlich bildet es sich auch bei der Fäulniss der Galle. Das Dyslysin ist auch von *Strecker* dargestellt worden durch 12 Stunden langes Kochen von Choloidinsäure mit Salzsäure, wobei es sich als braune harzige Masse abscheidet. Zu seiner Reinigung wird es in Aether gelöst und aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt. Das Dyslysin ist eine weisse, gewöhnlich grauweisse, pulverisirbare, geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol selbst in der Siedhitze sehr schwer, in Aether dagegen leicht lösliche Substanz. (Nach *Mulder* giebt es auch ein in Aether unlösliches Dyslysin und ausser diesem ein drittes Dyslysin = $C^{50}H^{37}O^{7}$, welches in kochendem Alkohol löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder ausscheidet.) Das Dyslysin ist indifferent und man sieht hieraus, dass mit dem Austreten von Wasseräquivalenten aus der Cholalsäure sich auch die sauren Eigenschaften vermindern, bis sie endlich beim Dyslysin, dem letzten dieser Producte der Einwirkung der Salzsäure auf die Cholalsäure und Choloidinsäure, ganz verschwinden. Wird das Dyslysin mit Kalilauge gekocht, so nimmt es allmälig wieder Wasser auf, verwandelt sich erst in Cholinsäure, später in Fellinsäure oder Choloidinsäure, wie sowohl *Mulder* als *Strecker* beobachtet haben.

Die stickstofffreien Zersetzungsproducte der Glycocholsäure: Cholalsäure, Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Dyslysin stehen daher in einem ebenso innigen Zusammenhange untereinander, wie z. B. die Pectinsubstanzen oder die in Zucker überführbaren Neutralstoffe (Cellulose, Stärke, Dextrin u. s. w.). Sie lassen sich theils durch Mitwirkung von Säuren, theils durch Basen oder auch durch Fermente gegenseitig ineinander überführen. Bei der Abgabe von Wasser verlieren sie von ihren sauren Eigenschaften, bei der Aufnahme von Wasser nehmen dagegen auch die sauren Eigenschaften zu.

Die Glycocholsäure zerfällt, wie aus obigen Mittheilungen hervorgeht, durch die Einwirkung von Alkalien zunächst in Glycocoll und in Cholalsäure oder die frühere Cholsäure. Diese wird durch Alkalien nicht mehr verändert, erleidet dagegen bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure die beschriebene merkwürdige progressive Umwandlung in Dyslysin, welche auf einer einfachen, allmälig

stattfindenden Abgabe von Wasseräquivalenten beruht. Das Dyslysin wird durch Kochen mit Salzsäure nicht mehr verändert, erleidet aber beim Kochen mit Kalilauge die umgekehrt progressive Umwandlung und geht, indem es allmälig Wasseräquivalente aufnimmt, wieder in Choloidinsäure, vielleicht auch in Cholalsäure über.

Glycocholsäure mit Säuren:

Erhitzt man die Glycocholsäure mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so trübt sich die entstandene Lösung rasch und es scheiden sich ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten fest und harzartig werden. Trennt man dieselben von der über ihnen stehenden Flüssigkeit, so stellen sie als erstes Zersetzungsproduct der Einwirkung der Säuren auf Glycocholsäure, eine neue noch stickstoffhaltige Säure, **Cholonsäure** = $HO, C^{52}H^{40}NO^{9}$ dar, welche mit den Alkalien in Wasser leicht, mit den schweren Metalloxyden dagegen unlösliche Salze bildet, sonst nicht näher bekannt ist. Kocht man nach *Strecker* die Glycocholsäure so lange mit concentrirter Salzsäure, bis das in der siedenden Flüssigkeit befindliche Oel (Cholonsäure) immer dicker und endlich fest wird, so zerfällt sie vollständig in Glycocoll (s. S. 646) und in die oben mitgetheilten, bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Cholalsäure entstehenden Säuren, in Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Dyslysin. Die Einwirkung der Säuren auf die Glycocholsäure ist hiernach der Einwirkung der Basen auf dieselbe sehr analog, nur wird im ersten Falle keine Cholalsäure ausgeschieden, indem sogleich Zersetzungsproducte derselben gebildet werden.

Glycocholsäure mit Fermenten:

Wie wir schon in der Anmerkung über Galle S. 653 mitgetheilt haben, findet sich in der Galle stets eine geringe Menge Schleim. Dieser Gallenschleim wirkt nun zersetzend auf die Bestandtheile der Galle ein und bedingt die rasch eintretende Fäulniss dieser interessanten Flüssigkeit. Durch diesen Schleim wird auch das in der Galle enthaltene glycocholsaure Natron in Gährung versetzt, wobei es zunächst zu Glycocoll und Cholalsäure zerfällt. Bei fortdauernder Gährung oder Fäulniss zersetzen sich beide Körper weiter. Das Glycocoll geht in kohlensaures Ammoniak und andere Producte über, und aus der Cholalsäure bilden sich dieselben Säuren, welche wir bei der Einwirkung der Salzsäure auf dieselbe schon kennen gelernt haben: Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure, Dyslysin und nach *Berzelius* wahrscheinlich noch eine schwer schmelzbare, ein weisses erdiges Pulver darstellende, doch noch nicht genau untersuchte Säure, die sogenannte **Cholansäure**, welche ziemlich stark saure Eigenschaften besitzt und zuweilen krystallisirt erhalten wird. (Wahrscheinlich ist die Cholansäure mit der Cholalsäure von *Strecker* identisch.)

Verbindungen: Die Glycocholsäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie bildet mit den Alkalien und sogenannten alkalischen Erden in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit den schweren Metalloxyden in Wasser nicht, dagegen in Alkohol lösliche Salze. Im krystallisirten Zustande erhält man die

Wasser in **Cholinsäure** (*Berzelius*) = $C^{50}H^{38}O^{8}$ über. Dieselbe Säure tritt sehr häufig als Zersetzungsproduct der Galle, sowohl bei unmittelbarer Einwirkung von Säuren auf die gereinigte Galle, als auch bei der Fäulniss der Galle auf. Sie ist nach *Mulder* ausserordentlich schwer rein zu erhalten, indem sie sich gewöhnlich mit der Fellinsäure zugleich bildet und deshalb ist nach *Mulder* die Choloidinsäure der meisten Chemiker keine reine Substanz, sondern ein blosses Gemenge dieser beiden Säuren. Die Cholinsäure theilt mit der Fellinsäure die Fähigkeit, sich mit Bilin zu einer gepaarten Verbindung zu vereinigen. Beide Säuren sind schwer ganz trocken zu erhalten, weil sie den Alkohol, aus dessen Lösung sie durch Wasser gefällt werden, sehr hartnäckig zurückhalten, eine Eigenschaft, die nach *Mulder* allen diesen von der Glycocholsäure abstammenden Körpern zukommt. Die reine Cholinsäure ist weiss, pulverförmig, amorph, schmilzt in der Wärme oder unter kochendem Wasser wie ein Harz, schmeckt bitter, ist in Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol leicht, doch nicht so leicht wie die Fellinsäure löslich. In Barytwasser ist sie unlöslich, da sie mit Baryt ein in Wasser nicht, in Alkohol beinahe unlösliches Salz bildet. Eine alkoholische Lösung von fellinsaurem Baryt löst jedoch den cholinsauren Baryt leicht mit auf. Wird die Cholinsäure mit Kalilauge gekocht, so geht sie unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser wieder in Fellinsäure über. Sie unterscheidet sich von der Fellinsäure hauptsächlich dadurch, dass ihr Bleioxydsalz sowohl in Wasser als in Alkohol unauflöslich ist. *Strecker* hat die Cholinsäure nicht berücksichtigt.

Kocht man nach *Mulder* die Cholinsäure etwa drei Stunden mit starker Salzsäure, so geht sie unter Abgabe der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser in **Dyslysin** = $C^{50}H^{36}O^{6}$ (nach *Mulder*) oder = $C^{48}H^{36}O^{6}$ (nach *Strecker*) über. Da das Dyslysin das Endproduct der Einwirkung der Salzsäure (s. unten) auf die Säuren der Galle überhaupt ist, so kann man es auch aus der gereinigten Galle darstellen, wenn man diese lange genug mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure kocht; natürlich entsteht es auch beim anhaltendem Kochen der Cholalsäure, Choloidinsäure, Fellinsäure und Fellansäure mit Salzsäure. Es wird ferner erhalten, wenn man die Cholalsäure oder die Choloidinsäure längere Zeit einer Temperatur von 295—300° aussetzt; und endlich bildet es sich auch bei der Fäulniss der Galle. Das Dyslysin ist auch von *Strecker* dargestellt worden durch 12 Stunden langes Kochen von Choloidinsäure mit Salzsäure, wobei es sich als braune harzige Masse abscheidet. Zu seiner Reinigung wird es in Aether gelöst und aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt. Das Dyslysin ist eine weisse, gewöhnlich grauweisse, pulverisirbare, geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol selbst in der Siedhitze sehr schwer, in Aether dagegen leicht lösliche Substanz. (Nach *Mulder* giebt es auch ein in Aether unlösliches Dyslysin und ausser diesem ein drittes Dyslysin = $C^{50}H^{37}O^{7}$, welches in kochendem Alkohol löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder ausscheidet.) Das Dyslysin ist indifferent und man sieht hieraus, dass mit dem Austreten von Wasseräquivalenten aus der Cholalsäure sich auch die sauren Eigenschaften vermindern, bis sie endlich beim Dyslysin, dem letzten dieser Producte der Einwirkung der Salzsäure auf die Cholalsäure und Choloidinsäure, ganz verschwinden. Wird das Dyslysin mit Kalilauge gekocht, so nimmt es allmälig wieder Wasser auf, verwandelt sich erst in Cholinsäure, später in Fellinsäure oder Choloidinsäure, wie sowohl *Mulder* als *Strecker* beobachtet haben.

Die stickstofffreien Zersetzungsproducte der Glycocholsäure: Cholalsäure, Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Dyslysin stehen daher in einem ebenso innigen Zusammenhange untereinander, wie z. B. die Pectinsubstanzen oder die in Zucker überführbaren Neutralstoffe (Cellulose, Stärke, Dextrin u. s. w.). Sie lassen sich theils durch Mitwirkung von Säuren, theils durch Basen oder auch durch Fermente gegenseitig ineinander überführen. Bei der Abgabe von Wasser verlieren sie von ihren sauren Eigenschaften, bei der Aufnahme von Wasser nehmen dagegen auch die sauren Eigenschaften zu.

Die Glycocholsäure zerfällt, wie aus obigen Mittheilungen hervorgeht, durch die Einwirkung von Alkalien zunächst in Glycocoll und in Cholalsäure oder die frühere Cholsäure. Diese wird durch Alkalien nicht mehr verändert, erleidet dagegen bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure die beschriebene merkwürdige progressive Umwandlung in Dyslysin, welche auf einer einfachen, allmälig

stattfindenden Abgabe von Wasseräquivalenten beruht. Das Dyslysin wird durch Kochen mit Salzsäure nicht mehr verändert, erleidet aber beim Kochen mit Kalilauge die umgekehrt progressive Umwandlung und geht, indem es allmälig Wasseräquivalente aufnimmt, wieder in Choloidinsäure, vielleicht auch in Cholalsäure über.

Glycocholsäure mit Säuren:

Erhitzt man die Glycocholsäure mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so trübt sich die entstandene Lösung rasch und es scheiden sich ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten fest und harzartig werden. Trennt man dieselben von der über ihnen stehenden Flüssigkeit, so stellen sie als erstes Zersetzungsproduct der Einwirkung der Säuren auf Glycocholsäure, eine neue noch stickstoffhaltige Säure, **Cholonsäure** $= HO, C^{52}H^{40}NO^{9}$ dar, welche mit den Alkalien in Wasser leicht, mit den schweren Metalloxyden dagegen unlösliche Salze bildet, sonst nicht näher bekannt ist. Kocht man nach *Strecker* die Glycocholsäure so lange mit concentrirter Salzsäure, bis das in der siedenden Flüssigkeit befindliche Oel (Cholonsäure) immer dicker und endlich fest wird, so zerfällt sie vollständig in Glycocoll (s. S. 646) und in die oben mitgetheilten, bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Cholalsäure entstehenden Säuren, in Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Dyslysin. Die Einwirkung der Säuren auf die Glycocholsäure ist hiernach der Einwirkung der Basen auf dieselbe sehr analog, nur wird im ersten Falle keine Cholalsäure ausgeschieden, indem sogleich Zersetzungsproducte derselben gebildet werden.

Glycocholsäure mit Fermenten:

Wie wir schon in der Anmerkung über Galle S. 653 mitgetheilt haben, findet sich in der Galle stets eine geringe Menge Schleim. Dieser Gallenschleim wirkt nun zersetzend auf die Bestandtheile der Galle ein und bedingt die rasch eintretende Fäulniss dieser interessanten Flüssigkeit. Durch diesen Schleim wird auch das in der Galle enthaltene glycocholsaure Natron in Gährung versetzt, wobei es zunächst zu Glycocoll und Cholalsäure zerfällt. Bei fortdauernder Gährung oder Fäulniss zersetzen sich beide Körper weiter. Das Glycocoll geht in kohlensaures Ammoniak und andere Producte über, und aus der Cholalsäure bilden sich dieselben Säuren, welche wir bei der Einwirkung der Salzsäure auf dieselbe schon kennen gelernt haben: Choloidinsäure, Fellansäure, Cholinsäure, Dyslysin und nach *Berzelius* wahrscheinlich noch eine schwer schmelzbare, ein weisses erdiges Pulver darstellende, doch noch nicht genau untersuchte Säure, die sogenannte **Cholansäure**, welche ziemlich stark saure Eigenschaften besitzt und zuweilen krystallisirt erhalten wird. (Wahrscheinlich ist die Cholansäure mit der Cholalsäure von *Strecker* identisch.)

Verbindungen: Die Glycocholsäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie bildet mit den Alkalien und sogenannten alkalischen Erden in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit den schweren Metalloxyden in Wasser nicht, dagegen in Alkohol lösliche Salze. Im krystallisirten Zustande erhält man die

meisten derselben durch Ausfällen ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether. Amorph bleiben sie beim Verdampfen ihrer Lösungen zurück. Das glycocholsaure Natron = NaO, $C^{52}H^{42}NO^{11}$ entsteht, wenn man Glycocholsäure in der Wärme in kohlensaurem Natron löst und die Lösung eindampft, wobei es amorph zurückbleibt. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether in sternförmig gruppirten weissen Nadeln gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit russender Flamme unter Hinterlassung von kohlensaurem und cyansaurem Natron. Ganz analog verhält sich das glycocholsaure Kali. Die glycocholsaure Baryterde = BaO, $C^{52}H^{42}NO^{11}$ ist in Wasser schwer löslich, schmeckt süsslich bitter, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, ist amorph. Mit Ammoniak bildet die Glycocholsäure eine krystallisirbare Verbindung, die jedoch beim Trocknen das Ammoniak wieder verliert.

6. Taurocholsäure, Choleïnsäure *(Strecker)* = HO, $C^{52}H^{44}NS^{2}O^{13}$ (?)

Aequivalent = 515.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Taurocholsäure ist bis jetzt nur in der Galle neben Glycocholsäure aufgefunden worden (vergl. Anmerkung über Galle, *Strecker's* Ansicht, S. 654). In besonders grosser Menge findet sie sich in der Galle der Hunde, Gänse, Schlangen, Fische etc. Auch in der menschlichen Galle soll sie in überwiegender Menge gegen die Glycocholsäure vorhanden sein. In der Rindsgalle und Ochsengalle dagegen findet sie sich in geringerer Menge. Zu ihrer Darstellung aus Ochsengalle hat in der neuesten Zeit *Lieberkühn* folgende Vorschrift gegeben: Frische oder aufgelöste gereinigte Galle (s. Anmerkung über Galle, S. 653) wird erst mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein Theil der vorhandenen Glycocholsäure gefällt wird, der Niederschlag wird filtrirt, die abgelaufene Flüssigkeit unter Umrühren so lange mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis sich der hierdurch hervorgebrachte Niederschlag, welcher ein Gemenge von glycocholsaurem und taurocholsaurem Bleioxyd ist, anfängt zusammenzuballen; auch dieser wird filtrirt und das Filtrat von Neuem mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch nun reines taurocholsaures Bleioxyd

als klebrige, pflasterartige, an den Gefässwänden anhängende Masse ausgeschieden wird. Man giesst die Flüssigkeit von der Masse ab, löst letztere in siedendem Alkohol, filtrirt die Lösung heiss in ein grosses Gefäss mit destillirtem Wasser, knetet das sich ausscheidende Salz unter Wasser gut durch und lässt es an der Luft trocknen, wobei es hart und pulverisirbar wird. Es wird dann in der geringsten Menge von warmen Alkohol aufgelöst und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das niederfallende Schwefelblei wird filtrirt und die farblose Lösung der freien Taurocholsäure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft.

Die auf diese Weise dargestellte Taurocholsäure ist amorph, farblos, pulverisirbar, wendet die Polarisationsebene nach rechts, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht auflöslich, harzartig, sie reagirt deutlich sauer und besitzt die Eigenschaft Glycocholsäure, Cholesterin, Fette, fette Säuren und viele andere Körper in grosser Menge in ihre wässerige Auflösung mit aufzunehmen. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie wie die Glycocholsäure, die *Pettenkofer*'sche Reaction (s. analytischer Anhang, Gallenreaction). Ihre oben mitgetheilte Formel ist noch nicht durch die Elementaranalyse festgestellt, sondern nur aus den bei ihrer Zersetzung entstehenden Producten muthmaasslich angenommen. Ihre Constitution ist schon in der Anmerkung S. 654 besprochen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die reine Taurocholsäure zerfällt schon beim blossen Eindampfen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zu zwei neuen Körpern, welche zugleich auch die nächsten Producte ihrer Zersetzung durch Säuren, Alkalien oder Fermente sind: 1) zu Cholalsäure, derselben, die wir schon als Bestandtheil der Glycocholsäure (s. S. 657) kennen gelernt haben und die bei der Einwirkung von Säuren so leicht in andere Körper übergeht (vergl. S. 659); 2) zu **Taurin**, **Gallenasparagin** $= C^4H^7NS^2O^6$, welches sich in der Taurocholsäure wahrscheinlich nicht präformirt findet, sondern bei der Zersetzung derselben aus dem vorhandenen Paarling (s. Anmerkung S. 655) durch Aufnahme von Wasseräquivalenten erst gebildet wird. Das Taurin enthält den ganzen Stickstoff und Schwefel der Taurocholsäure. Im isolirten Zustande hat man es bis jetzt noch nirgends aufgefunden. Zu seiner Darstellung versetzt man Rindsgalle mit Salzsäure, filtrirt den sich ausscheidenden Schleim ab, erhitzt die klare Flüssigkeit, indem man noch mehr starke Salzsäure hinzufügt anhaltend zum Kochen, wobei sich eine grosse Menge von Choloidinsäure absetzt, welche man durch Filtration trennt. Die abfiltrirte saure Lösung wird nun bis zur Syrupdicke eingedampft, wobei sich Kochsalzkrystalle ausscheiden; die

von diesen getrennte Mutterlauge löst man endlich in der 5—6fachen Menge von siedendem Alkohol, lässt sie ruhig erkalten und erhält Krystalle des Taurins, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Nach *Buchner* gewinnt man das Taurin am besten bei der Fäulniss der Galle. Man lässt die Galle 4—6 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dampft ein, behandelt den Rückstand wiederholt mit warmem starkem Alkohol, welcher die gebildeten Säuren (Fellansäure, Cholinsäure etc.) aufnimmt, das Taurin zurücklässt. Der hierbei bleibende Rückstand wird nun in kaltem Wasser gelöst und beim Verdunsten der filtrirten Lösung reines Taurin gewonnen.

Das Taurin krystallisirt in farblosen, deutlich ausgebildeten rhombischen, sechsseitigen, luftbeständigen Prismen mit 4—6seitiger Zuspitzung. Seine Krystalle sind hart, knirschen zwischen den Zähnen, lösen sich in 15,5 Theilen Wasser zu einer nicht unangenehm erfrischend schmeckenden Flüssigkeit, welche ohne Reaction auf die Pflanzenfarben ist, auf. In absolutem Alkohol und Aether löst sich das Taurin nicht auf, von Alkohol von 0,835 spec. Gew. bedarf es 573 Theile. Das Taurin ist ganz neutral, wirkt nicht auf die Polarisationsebene und konnte bis jetzt weder mit Säuren noch mit Basen vereinigt werden. Es ist wie *Redtenbacher* gezeigt hat, mit schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak (vergl. S. 172) metamer, doch nicht wie man glaubte identisch. Seine eigentliche Constitution ist daher zur Zeit noch nicht ermittelt.

Das Taurin ist ausgezeichnet durch seine grosse Beständigkeit. Es kann ohne eine Veränderung zu erleiden mit concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, ja selbst mit Königswasser erwärmt werden; ein höchst auffallendes Verhalten, wenn man bedenkt, wie viel Schwefel es enthält. Diese Beständigkeit und Unzersetzbarkeit ist die Ursache, dass man lange Zeit den Schwefel in dem Taurin ganz übersah. Aus seinen Auflösungen wird es weder durch Metalloxydsalze noch durch Gerbsäuren gefällt. Erhitzt man dagegen das Taurin für sich an der Luft, so entzündet es sich und entwickelt viel schweflige Säure. Bei der trockenen Destillation schmilzt es erst, bläht sich auf und entwickelt ein dickes braunes Oel nebst essigsaurem Ammoniak. Wird das Taurin mit Kalilauge gekocht, so entwickelt es beim Einkochen viel Ammoniak, die Masse bleibt jedoch weiss und zurück bleibt in dem überschüssigen Kali, ein Gemenge von schwefelsaurem und essigsaurem Kali. Durch Gallenblasenschleim wird reines Taurin nicht in Gährung versetzt; setzt man aber noch etwas zweifach kohlensaures Natron hinzu, welches für sich auch ohne Einwirkung auf das Taurin ist, so beginnt nach *Buchner* eine Gährung, wobei Ammoniak, Essigsäure und schweflige Säure gebildet werden.

Verbindungen: Die Taurocholsäure ist schwächer sauer als die Glycocholsäure, sie bildet jedoch mit den verschiedenen Metalloxyden leicht Salze, welche viel beständiger sind als die reine Taurocholsäure und welche alle die Polarisationsebene nach rechts wenden. Die taurocholsauren Alkalien reagiren neutral, lösen sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht auf, werden aber durch längere Berührung mit dem Aether in ein Haufwerk von strahlenförmigen Krystallnadeln verwandelt. Im gewöhnlichen Zustande sind sie amorph, ziehen aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliessen, schmecken süss hintennach

etwas bitter, blähen sich beim Erhitzen auf und verbrennen mit russender Flamme unter Hinterlassung einer leicht schmelzbaren Asche. Im reinen Zustande wird ihre wässerige Lösung durch Säuren nicht gefällt. Beim Erwärmen mit Säuren findet jedoch eine rasche Zersetzung statt und es fällt Choloidinsäure nieder, während in der Lösung Taurin bleibt. Ihre wässerige Lösung giebt auch mit Metalloxydsalzen keinen Niederschlag, nur nach Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd entstehen weisse Flocken, die sich rasch zu einer pflasterartigen Masse von taurocholsaurem Bleioxyd zusammenballen, welches jedoch leicht in überschüssigem basisch essigsaurem Bleioxyd, sowie auch in kochendem Wasser löslich ist. Das Bleisalz vermag übrigens nie alle Taurocholsäure aus einer Lösung zu fällen. Der taurocholsaure Baryt bildet nach *Lieberkühn* beim Uebergiessen mit der 50fachen Menge Aether feine, weisse, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Krystallnadeln. Das taurocholsaure Kupferoxyd bildet grüne Krystallnadeln, die jedoch sobald man sie vom Aether befreit wieder zu einem grünen Harze zusammenfallen. Das taurocholsaure Natron wird nach *Lieberkühn* erhalten durch allmäliges Zusammenreiben von taurocholsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Ausziehen des getrockneten Gemenges mit heissem Alkohol. Lässt man die concentrirte Lösung erkalten, so gesteht sie zu einer Gelatine; versetzt man sie aber mit viel Aether, so scheidet sich das taurocholsaure Natron erst als ein Harz aus, welches aber nach einiger Zeit krystallinisch wird.

7. Hyocholinsäure, Hyoglycocholsäure = $C^{54}H^{43}NO^{10}$.

Aequivalent = 461.

Wie schon oben erwähnt wurde, enthalten die Gallen der meisten Thiere dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Gewichtsquantitäten. Hiervon macht, wie *Strecker* und *Gundelach* gezeigt haben, die Schweinsgalle*) eine Ausnahme, indem diese zwei andere Säuren enthält als die Gallen der übrigen Thiere. Die eine dieser Säuren nannte *Strecker*

*) *Strecker* fand in der Schweinsgalle ausser hyocholsaurem und hyocholeinsaurem Alkali noch eine eigenthümliche, sehr starke, schwefelhaltige Basis, jedoch nur in so geringer Menge, dass eine Analyse nicht möglich war. Dieselbe erscheint in undeutlichen, alkalisch reagirenden, mit Schwefelsäure übergossen, Kohlensäure entwickelnden, ohne Rückstand verbrennlichen Krystallen. Sie bildet mit den Säuren leicht lösliche Salze.

Hyocholinsäure. Diese ist schwefelfrei aber stickstoffhaltig und unterscheidet sich von der Glycocholsäure nur durch einen Mehrgehalt von C^2H. Zu ihrer Darstellung digerirt man frische Schweinsgalle mit schwefelsaurem Natron, wobei in dem Maasse, als sich letzteres löst, das in concentrirten Salzlösungen unlösliche hyocholinsaure Natron = NaO, $C^{54}H^{43}NO^{10}$ niederfällt. Der Niederschlag wird mit concentrirter Glaubersalzlösung gewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und nach vorgenommener Filtration mit Aether versetzt, wodurch reines hyocholinsaures Natron als weisse, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, sehr bitter schmeckende, beim Erhitzen unter Aufblähen schmelzende, mit russender Flamme verbrennende Substanz niederfällt. Dieses wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit milchig wird und die Säure nach kurzer Zeit in Tropfen absetzt. Die Hyocholinsäure ist nach *Strecker* bei 120° wasserfrei, also = $C^{54}H^{43}NO^{10}$. *Mulder* nennt dieselbe **Fellonsäure** und betrachtet sie = $C^{54}H^{42}NO^{11}$. Sie ist weiss, amorph, harzartig, schmilzt in heissem Wasser und lässt sich in Fäden ziehen, für sich erhitzt, schmilzt sie erst über 120°, wird braun und entzündet sich. Sie reagirt stark sauer, ist in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether nicht ganz unlöslich. Die Hyocholinsäure bildet mit den Alkalien in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, welche aber gleich den Seifen durch Zusatz von concentrirten Salzlösungen, besonders durch die Lösungen von schwefelsauren und kohlensauren Alkalien, durch Chlornatrium und Salmiaklösungen gefällt werden. Setzt man zu Hyocholinsäure concentrirte Salmiaklösung, so fällt ein unter dem Microscope krystallinisch erscheinender Körper zu Boden; sonst sind alle Verbindungen der Hyocholinsäure amorph. Die hyocholinsauren Metalloxyde sind in Wasser meistens schwer, in Alkohol leicht auflöslich. Die hyocholinsaure Baryterde fällt bei Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des hyocholinsauren Natrons als gelatinöser, weisser Körper nieder, sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; ähnlich verhält sich das Kalksalz. Das hyocholinsaure Bleioxyd = PbO, $C^{54}H^{43}NO^{10}$ ist ein weisses Pulver, welches weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Trocknen zusammenbackt, in Wasser schwer, in Alkohol leich

löslich ist. Das hyocholinsaure Silberoxyd ist ein gallertartiger Niederschlag. Versetzt man die Lösungen der Hyocholinsäure oder ihrer Salze mit etwas Zucker und Schwefelsäure, so entsteht eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit.

Die Hyocholinsäure erleidet eben so leicht Zersetzungen wie die Glycocholsäure und bildet hierbei ganz analoge Producte. Wird sie mit rauchender Salpetersäure destillirt, so entstehen genau dieselben Producte, welche sich bei der Destillation der Choloidinsäure mit Salpetersäure (s. S. 659) bilden. Wird die Hyochoinsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung unter Ersetzung des verdampfenden Wassers längere Zeit zum Sieden erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein und nach 24 Stunden wird nach Zusatz von Salzsäure eine harzartige stickstofffreie Säure, die **Hyocholalsäure** $= C^{50}H^{40}O^{8}$ abgeschieden. Wird diese mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst, so scheidet sie sich bei langsamem freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen, weissen, rundlichen Krystallen aus. Sie ist in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich löslich; aus der alkoholischen Lösung wird sie beim Verdunsten nur amorph erhalten. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser und Alkohol lösliche, bitter schmeckende Salze. Der Der **hyocholalsaure Baryt** ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bei 120 — 160° getrocknet ist er $= BaO, C^{50}H^{40}O^{8}$; bei 200° getrocknet ist er $= BaO, C^{50}H^{39}O^{7}$. In der, von der durch Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit gefällten Hyocholalsäure abfiltrirten Flüssigkeit findet sich als zweites Zersetzungsproduct Glycocoll (s. S. 646). Die Hyocholinsäure zerfällt also beim Kochen mit Kalilauge analog der Glycocholsäure zu Hyocholalsäure und Glycocoll unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser: $C^{54}H^{43}NO^{10} + 2HO = C^{50}H^{40}O^{8}$ und $C^{4}H^{5}NO^{4}$. Kocht man Hyocholinsäure oder Hyocholalsäure anhaltend mit concentrirter Salzsäure, so fällt erst eine flüssige harzartige Masse nieder, welche bei längerem Kochen immer dicker und nach einigen Tagen fest wird und dann aus einem Körper besteht, der in seinen Eigenschaften mit dem Dyslysin übereinstimmt, doch $C^{2}H^{2}$ mehr enthält und **Hyodyslysin** $= C^{50}H^{38}O^{6}$ genannt werden kann. Hat man zu dieser Zersetzung Hyocholsäure angewandt, so bleibt in der sauren Flüssigkeit Chlorwasserstoff-Glycocoll. Die Hyocholinsäure zerfällt also beim Kochen mit Salzsäure analog der Glycocholsäure zu Glycocoll und verschiedenen stickstofffreien Producten, von welchen das letzte das Hyodyslysin ist.

8. Hyocholeïnsäure, Hyotaurocholsäure $= C^{54}H^{45}NS^{2}O^{12}$.

Aequivalent = 511.

Die zweite der in der Schweinsgalle an Natron gebunden vorkommenden Säuren (vergl. S. 665) enthält Stickstoff und Schwefel und entspricht der Taurocholsäure. Sie findet sich in der Schweinsgalle, wie schon aus dem geringen Schwefel-

gehalt dieser Galle (s. Anmerkung S. 655) hervorgeht nur in sehr geringer Menge, und ist daher noch nicht genau bekannt. Wahrscheinlich besteht sie aus Hyocholalsäure ($C^{50}H^{40}O^{8}$) und Taurin weniger Wasser.

9. Inosinsäure, Fleischsäure = $HO\ C^{10}H^{6}N^{2}O^{10}$.

Aequivalent = 183.

Die Inosinsäure ist von *Liebig* in der Fleischflüssigkeit (s. unten Anmerkung über Fleischflüssigkeit beim Kreatin) aufgefunden worden und wird daraus gewonnen, wenn man die Mutterlauge derselben, nachdem alles Kreatin (siehe dieses) herauskrystallisirt ist, noch etwas weiter eindampft, mit kleinen Portionen Alkohol bis zur milchigen Trübung versetzt und mehrere Tage stehen lässt; es setzen sich dann gelbe oder weisse, körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle ab, die von der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Diese bestehen grösstentheils aus inosinsaurer Baryterde; sie werden in heissem Wasser gelöst, mit etwas Chlorbaryum versetzt und aus der Flüssigkeit beim Erkalten das reine Salz gewonnen, aus dessen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Baryt gefällt wird. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen einen dicken zähen Syrup, aus welchem nach Zusatz von starkem Alkohol, das reine Inosinsäurehydrat als feste, harte, pulverige, amorphe, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr wenig, in Aether nicht lösliche, stark sauer reagirende, angenehm fleischbrühartig schmeckende Masse zurückbleibt. In Betreff der Constitution der Inosinsäure ist bemerkenswerth, dass dieselbe die Elemente der wasserfreien Essigsäure ($C^{4}H^{3}O^{3}$), wasserfreien Oxalsäure ($C^{4}O^{6}$) und des Harnstoffs enthält.

Die freie Inosinsäure bringt mit Kalk und Barytwasser keinen Niederschlag hervor; aber bei ruhigem Stehen und Verdampfen an der Luft bilden sich durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen von inosinsaurer Kalk- oder Baryterde. Aus der Lösung von essigsaurem Kupferoxyd fällen die freie Inosinsäure sowohl, wie die inosinsauren Salze einen schön grünblauen, beim Trocknen hellblau werdenden, nicht krystallinischen Niederschlag von inosinsaurem Kupferoxyd. Dieses Salz ist in Wasser fast, in Essigsäure ganz

unlöslich. In Ammoniak löst es sich leicht mit blauer Farbe; es eignet sich sehr gut zur Darstellung der reinen Inosinsäure, zu welchem Behufe es durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Bleisalze werden durch die Inosinsäure weiss gefällt; salpetersaures Silberoxyd giebt mit den Lösungen der inosinsauren Alkalien einen weissen, sehr voluminösen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen, am Lichte unveränderlichen Niederschlag von inosinsaurem Silberoxyd. Das inosinsaure Kali = $KO, C^{10}H^6N^2O^{10} + 7$ aq. krystallisirt in dünnen, vierseitigen, langen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslichen Prismen. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser; auf dem Platinbleche zersetzt es sich und verbreitet einen starken und angenehmen Geruch nach gebratenem Fleische. Das inosinsaure Natron krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln. Die inosinsaure Baryterde = $BaO, C^{10}H^6N^2O^{10} + 7$ aq. krystallisirt in länglichen, vierseitigen, perlmutterglänzenden, in trockener Luft verwitternden Krystallen. Diese verlieren bei 100° alles Krystallwasser und werden matt und undurchsichtig. Die inosinsaure Baryterde ist in Alkohol nicht, in Wasser leicht löslich, in grösster Menge bei 60—70°, weniger in siedendem Wasser. Erhitzt man daher eine bei 60° gesättigte Lösung des Salzes zum Sieden, so scheidet sich ein Theil desselben als harzartige Masse aus. Bei anhaltendem Sieden findet eine Zersetzung statt.

Die Inosinsäure scheint leicht zur Zersetzung geneigt. Mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, geht sie in einen neuen krystallisirbaren Körper über; auch durch Salpetersäure wird sie verändert; doch sind die Producte nicht untersucht worden aus Mangel an Material, indem diese Säure in der Fleischflüssigkeit nur in sehr geringer Menge enthalten ist.

II. Indifferente Verbindungen.

Die organische Natur bereitet eine nicht geringe Zahl von aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen, welche keinen entschiedenen chemischen Charakter zeigen und deshalb indifferent sind. Wir finden solche Körper sowohl in der Pflanzenwelt als auch in den Thieren. Sie sind meistens sehr complicirt zusammengesetzt und daher zur Zersetzung und Umsetzung

ausserordentlich geneigt. Viele derselben enthalten ausser den genannten vier Hauptelementen der organischen Chemie noch kleinere oder grössere Mengen von Schwefel, Phosphor und Eisen und gehören zu den für das organische Leben bedeutungsvollsten Substanzen. Wir können die sämmtlichen stickstoffhaltigen indifferenten Verbindungen in folgende Reihen zusammenstellen:

1. Reihe der Universalbestandtheile der organischen Natur.
2. Reihe der Gewebsbestandtheile der Thiere.
3. Reihe der stickstoffhaltigen Farbstoffe.
4. Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe.

1. Reihe der Universalbestandtheile der organischen Natur.

Wie schon die Ueberschrift andeutet, gehören in diese Reihe von indifferenten Verbindungen eine Zahl von organischen Substanzen, denen wir ebenso allgemein im Pflanzenreiche wie im Thierreiche begegnen; Körper, die wegen ihres Vorkommens in der gesammten organischen Welt von der höchsten Bedeutung sind und deshalb gewöhnlich **Proteïnkörper** genannt werden. Man sollte nun glauben, dass diese sogenannten Proteïnkörper am genauesten bekannt seien, da sie keiner Pflanze und keinem Thiere fehlen; doch beweist uns das Studium der vorliegenden von den ersten Meistern mit bewunderungswürdiger Schärfe ausgeführten Untersuchungen gerade das Gegentheil: unüberwindliche Schwierigkeiten, die dem Chemiker bei der Reindarstellung dieser Substanzen hemmend entgegentreten; — der gänzlich amorphe Zustand und das Unvermögen derselben, mit andern Körpern Verbindungen nach äquivalenten Verhältnissen einzugehn, wodurch es unmöglich wird, den Grad ihrer Reinheit zu beurtheilen; — die ausserordentlich complicirte innere Constitution und in Folge dessen die geringe Beständigkeit derselben; — die vielfach modificirten Zustände, in welchen sie in der Natur erscheinen, sind die Gründe, bei deren Erwägung uns der fühlbare Mangel der genauen Kenntniss der Proteïnkörper leicht begreiflich wird. Wir wollen uns nun zunächst mit den Verhältnissen vertraut machen, welche den sämmtlichen

hierher gehörenden merkwürdigen Körpern eigen sind, und dann wollen wir in einer kurzen speciellen Betrachtung das Wissenswürdigste jeder einzelnen Proteïnsubstanz kennen lernen.

Vorkommen der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper finden sich, wie schon erwähnt worden, in allen Thieren und Pflanzen und ihre hohe physiologische Bedeutung für das thierische wie für das pflanzliche Leben läugnet Niemand. Trotzdem finden wir aber doch mancherlei Unterschiede in der Art des Auftretens und in der Beschaffenheit dieser Körper in den zwei organischen Reichen. Die Pflanzen enthalten der Masse nach am meisten stickstofffreie Verbindungen und zwar hauptsächlich diejenigen, welche wir früher (s. S. 394) als „in Zucker überführbare Neutralstoffe" kennen gelernt haben. Diese sind jedoch stets mit Proteïnkörpern auf das Innigste vermischt und finden sich nur selten frei von diesen. Die Thiere dagegen enthalten ihrer Masse nach am meisten wirkliche Proteïnsubstanzen, theils aufgelöst, theils auf die verschiedenste Weise organisirt. Diese sind jedoch stets mit stickstofffreien Verbindungen, namentlich mit Fetten auf das Innigste vermischt und kommen wohl nie rein vor.

Eigenschaften der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper lassen sich im reinen Zustande sehr schwer darstellen, weshalb es gewöhnlich nicht möglich ist, ihre Eigenschaften ganz genau kennen zu lernen; dennoch ist so viel bekannt, dass sie im Allgemeinen sehr miteinander übereinstimmen und eine gut charakterisirte Gruppe zusammen bilden. Sie sind im getrockneten Zustande fest, farblos, weiss oder schwach gelblich gefärbt, luftbeständig, geruch- und geschmacklos und sowohl für sich, als in ihren Verbindungen vollkommen amorph (eine Ausnahme hiervon macht das von *Funke* und *Lehmann* in neuester Zeit entdeckte Hämatokrystallin, worüber das Nähere unten beim Blutfarbstoff zu finden ist). Sie scheinen nicht ohne Einfluss auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes zu sein; wenigstens ist beobachtet worden, dass das Eiweiss in seiner Lösung die Polarisationsebene nach links wendet. Viele Proteïnkörper sind in zwei sogenannten Modificationen bekannt, indem sie theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich oder wie man sich ausdrückt coagulirt sind. Die Ursache hiervon liegt nicht, wie man früher dachte, in verschiedenen Zuständen ein und

ausserordentlich geneigt. Viele derselben enthalten ausser den genannten vier Hauptelementen der organischen Chemie noch kleinere oder grössere Mengen von Schwefel, Phosphor und Eisen und gehören zu den für das organische Leben bedeutungsvollsten Substanzen. Wir können die sämmtlichen stickstoffhaltigen indifferenten Verbindungen in folgende Reihen zusammenstellen:

1. Reihe der Universalbestandtheile der organischen Natur.
2. Reihe der Gewebsbestandtheile der Thiere.
3. Reihe der stickstoffhaltigen Farbstoffe.
4. Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe.

1. Reihe der Universalbestandtheile der organischen Natur.

Wie schon die Ueberschrift andeutet, gehören in diese Reihe von indifferenten Verbindungen eine Zahl von organischen Substanzen, denen wir ebenso allgemein im Pflanzenreiche wie im Thierreiche begegnen; Körper, die wegen ihres Vorkommens in der gesammten organischen Welt von der höchsten Bedeutung sind und deshalb gewöhnlich **Proteïnkörper** genannt werden. Man sollte nun glauben, dass diese sogenannten Proteïnkörper am genauesten bekannt seien, da sie keiner Pflanze und keinem Thiere fehlen; doch beweist uns das Studium der vorliegenden von den ersten Meistern mit bewunderungswürdiger Schärfe ausgeführten Untersuchungen gerade das Gegentheil: unüberwindliche Schwierigkeiten, die dem Chemiker bei der Reindarstellung dieser Substanzen hemmend entgegentreten; — der gänzlich amorphe Zustand und das Unvermögen derselben, mit andern Körpern Verbindungen nach äquivalenten Verhältnissen einzugehn, wodurch es unmöglich wird, den Grad ihrer Reinheit zu beurtheilen; — die ausserordentlich complicirte innere Constitution und in Folge dessen die geringe Beständigkeit derselben; — die vielfach modificirten Zustände, in welchen sie in der Natur erscheinen, sind die Gründe, bei deren Erwägung uns der fühlbare Mangel der genauen Kenntniss der Proteïnkörper leicht begreiflich wird. Wir wollen uns nun zunächst mit den Verhältnissen vertraut machen, welche den sämmtlichen

hierher gehörenden merkwürdigen Körpern eigen sind, und dann wollen wir in einer kurzen speciellen Betrachtung das Wissenswürdigste jeder einzelnen Proteïnsubstanz kennen lernen.

Vorkommen der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper finden sich, wie schon erwähnt worden, in allen Thieren und Pflanzen und ihre hohe physiologische Bedeutung für das thierische wie für das pflanzliche Leben läugnet Niemand. Trotzdem finden wir aber doch mancherlei Unterschiede in der Art des Auftretens und in der Beschaffenheit dieser Körper in den zwei organischen Reichen. Die Pflanzen enthalten der Masse nach am meisten stickstofffreie Verbindungen und zwar hauptsächlich diejenigen, welche wir früher (s. S. 394) als „in Zucker überführbare Neutralstoffe" kennen gelernt haben. Diese sind jedoch stets mit Proteïnkörpern auf das Innigste vermischt und finden sich nur selten frei von diesen. Die Thiere dagegen enthalten ihrer Masse nach am meisten wirkliche Proteïnsubstanzen, theils aufgelöst, theils auf die verschiedenste Weise organisirt. Diese sind jedoch stets mit stickstofffreien Verbindungen, namentlich mit Fetten auf das Innigste vermischt und kommen wohl nie rein vor.

Eigenschaften der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper lassen sich im reinen Zustande sehr schwer darstellen, weshalb es gewöhnlich nicht möglich ist, ihre Eigenschaften ganz genau kennen zu lernen; dennoch ist so viel bekannt, dass sie im Allgemeinen sehr miteinander übereinstimmen und eine gut charakterisirte Gruppe zusammen bilden. Sie sind im getrockneten Zustande fest, farblos, weiss oder schwach gelblich gefärbt, luftbeständig, geruch- und geschmacklos und sowohl für sich, als in ihren Verbindungen vollkommen amorph (eine Ausnahme hiervon macht das von *Funke* und *Lehmann* in neuester Zeit entdeckte Hämatokrystallin, worüber das Nähere unten beim Blutfarbstoff zu finden ist). Sie scheinen nicht ohne Einfluss auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes zu sein; wenigstens ist beobachtet worden, dass das Eiweiss in seiner Lösung die Polarisationsebene nach links wendet. Viele Proteïnkörper sind in zwei sogenannten Modificationen bekannt, indem sie theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich oder wie man sich ausdrückt coagulirt sind. Die Ursache hiervon liegt nicht, wie man früher dachte, in verschiedenen Zuständen ein und

desselben Proteïnkörpers, sondern es ist wenigstens mit ziemlicher Gewissheit ermittelt, dass die Löslichkeit einzig und allein von einem geringen Gehalte an Alkali oder seltener an Säure (Phosphorsäure) abhängt. Die Lösung einer Proteïnverbindung reagirt daher entweder schwach alkalisch oder schwach sauer und aus derselben wird die sogenannte unlösliche Modification theils durch Erhitzen, theils durch Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren (ausgenommen die gewöhnliche Phosphorsäure), theils durch Basen, jedoch selten (vergl. unten „Verbindungen der Proteïnkörper"), theils auch durch Alkohol und Aether, in welchen beiden Medien alle Proteïnverbindungen unlöslich sind, gefällt. Im feuchten Zustande sind die meisten Proteïnkörper weiss, gallertartig oder klumpig und voluminös. (Die Reactionen der Proteïnkörper siehe im analytischen Anhange, sowie auch unten bei den Zersetzungen derselben.)

Ansichten über die Zusammensetzung und die Constitution der Proteïnkörper: Alle Proteïnverbindungen enthalten ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff stets kleine Mengen von Schwefel, zuweilen auch Phosphor und, wie *Rose* gezeigt hat, auch noch andere Elemente der unorganischen Chemie, besonders Kalium, Natrium, Calcium, Eisen u. s. w., theils im oxydirten, theils im metallischen Zustande und dann innig verbunden mit der organischen Substanz selbst *). Die Zusammensetzung der Proteïnkörper ist mithin eine sehr com-

*) *Rose* hat bei seinen Untersuchungen über die Aschenanalysen und über das Vorkommen der mineralischen Substanzen in den Verbindungen der Pflanzen- und Thierwelt die Beobachtung gemacht, dass wenn man manche organische Substanz, wie z. B. eine Proteïnverbindung, vollständig verkohlt, die zurückbleibende Kohle die Aschenbestandtheile in verschiedenen Zuständen enthält, indem derselben durch Wasser oder Säuren ein Theil der mineralischen Stoffe sogleich entzogen werden kann, während ein anderer Theil in so inniger Verbindung mit der Kohle zurückgeblieben ist, dass selbst anhaltendes Behandeln mit Säuren wirkungslos bleibt. *Rose* vermuthet nun, dass diejenigen Mineralsubstanzen, besonders Schwefel, Phosphor, Eisen, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium u. s. w., welche durch Säuren aus der Kohle nicht ausziehbar sind, in der ursprünglichen Substanz, welche verkohlt wurde, in einem unoxydirten Zustande, innig verbunden mit der organischen Substanz selbst vorkommen, während die Mineralsubstanzen, welche aus einer Kohle durch Säuren ausgezogen werden, auch in der ursprünglichen Substanz schon präformirt, d. h. im oxydirten Zustande enthalten gewesen sind. Diejenigen organischen Substanzen, welche beim Verkohlen eine Kohle geben, aus welcher alle Mineralstoffe durch Säuren ausziehbar sind, nennt *Rose* **teleoxydische**; diejenigen, welche eine Kohle geben, aus der nur ein Theil der Mineralstoffe durch Wasser oder Säuren ausgezogen werden kann, nennt er **meroydische** und diejenigen, aus deren Kohle keine Mineralstoffe auf gewöhnliche Weise ausziehbar sind, nennt er **anoxydische**, doch sind von letztem Verhalten bis jetzt noch keine Beispiele aufgefunden worden. — In der neuesten Zeit haben *Strecker* und *Weber* diese Annahmen von *Rose* bestritten und gezeigt, dass die Ausziehbarkeit der Mineralstoffe durch Säuren nur von der Quantität der Kohle abhängig ist.

plicirte und ihre Ausmittelung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft, weshalb wir auch vor der Hand noch viele Aufschlüsse von der Zukunft hoffen müssen. Da die Proteïnkörper besonders in ihren Zersetzungen (s. unten) so auffallend miteinander übereinstimmen, so dass eine analoge Zusammensetzung derselben vorausgesetzt werden muss, so hat man in Bezug hierauf verschiedene Meinungen geltend zu machen gesucht. Zuerst glaubte man, dass sie alle nur verschiedene Modificationen ein und derselben Substanz seien und dass ihre Zusammensetzung ebenso gleich sei, wie die der verschiedenen in Zucker überführbaren Neutralstoffe; dann trat *Mulder* mit seinen ausgezeichneten mühevollen Untersuchungen hervor und suchte zu zeigen, dass eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehende Grundverbindung, das **Proteïn**, allen hierher gehörenden Körpern zu Grunde liege und dass letztere Verbindungen von Proteïn mit verschiedenen, doch sehr geringen Mengen von Sauerstoff, Schwefel und Phosphor seien, daher ihr Name Proteïnverbindungen. Löse man die Proteïnverbindungen in Alkalien auf und versetze die Lösung bis zur sauren Reaction mit Essigsäure, so falle, wenn man diese Behandlung mehrmals wiederhole, endlich das reine völlig schwefelfreie Proteïn nieder. Die *Mulder*'sche Ansicht fand erst ungetheilten Beifall und man freute sich, dass dieser dunkle Gegenstand so befriedigend aufgeklärt worden war. Die neuere Zeit hat jedoch die Existenz des Proteïns wieder sehr zweifelhaft gemacht und es sind namentlich *Liebig* und seine Schüler, welche das Proteïn gänzlich läugnen. *Liebig* verdanken wir es, dass die Frage über das Proteïn, die man für ausgemacht hielt, wieder von Neuem angeregt wurde, wodurch *Mulder* selbst seine Ansicht in mehrfacher Weise modificiren musste. *Liebig* behauptete zuerst, dass sich das sogenannte Proteïn nicht schwefelfrei darstellen lasse und man fand bei weiterer Prüfung, dass der Schwefel in den Proteïnverbindungen überhaupt auf verschiedene Weise gebunden vorkommen müsse. Behandelt man eine Proteïnsubstanz mit Kalilauge, so löst sie sich darin auf; versetzt man die erhaltene Lösung mit Essigsäure, so entsteht ein flockiger Niederschlag und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit entsteht bei Zusatz von essigsaurem Bleioxyd oder Wismuthoxydhydrat ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei oder Schwefelwismuth, woraus

mit Bestimmtheit hervorgeht, dass der Proteïnverbindung beim Behandeln mit Kali, Schwefel entzogen worden ist. Untersucht man den durch Essigsäure ausgefällten Niederschlag, so kann man in diesem auf gewöhnliche Weise keinen Schwefel mehr nachweisen und deshalb hielt *Mulder* denselben für schwefelfreies Proteïn. *Fleitmann* hat aber gezeigt, dass der Niederschlag noch eine verhältnissmässig bedeutende Schwefelmenge enthält, welche jedoch, ähnlich wie der Schwefel im Taurin, gebunden vorkommt und welche sich nur nachweisen lässt, wenn man denselben mit einem Gemenge von ätzendem oder kohlensaurem Alkali und Salpeter zusammenschmilzt, wobei Schwefelsäure entsteht, welche durch Chlorbaryum gefällt werden kann, während die organische Substanz zerstört wird. Diese Resultate musste auch *Mulder* zugeben, doch ging er deshalb durchaus nicht von der Behauptung zurück, dass schwefelfreies Proteïn und überhaupt Proteïn nicht existire, sondern auf neu ausgeführte Analysen, namentlich Schwefel-Bestimmungen hin bauend, betrachtete er seine Ansicht nun als erwiesen und suchte sie in folgender Weise geltend zu machen: Alle sogenannten Proteïnkörper, wie Eiweiss, Fibrin, Caseïn, Legumin (Horn, Haare, Epidermis) u. s. w., enthalten als Grundstoff das Proteïn $= C^{36}H^{25}N^4O^{10}$, verbunden mit verschiedenen Mengen von Sulfamid (H^2N,S) und Phosphamid (H^2N,P); dieses Proteïn kann sich auch noch mit mehr Sauerstoff vereinigen und verwandelt sich dabei in Oxyproteïn $= C^{36}H^{25}N^4O^{11}$ und in Trioxyproteïn $= C^{36}H^{25}N^4O^{13}$. Das Proteïn besitzt in möglichst reinem Zustande ganz analoge Eigenschaften wie die Proteïnverbindungen überhaupt; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich, quillt aber im Wasser gewöhnlich auf. Die Ursache, dass sich das Proteïn nicht ganz frei von Schwefel darstellen lässt, beruht nach *Mulder* ganz einfach darauf, dass wenn man eine Proteïnverbindung in Kalilauge auflöst, hierbei das vorhandene Sulfamid zu Ammoniak welches entweicht, und zu unterschwefliger Säure (S^2O^2) zersetzt wird; diese letztere bleibt theilweise mit dem Proteïn verbunden und fällt nach Zusatz von Essigsäure mit diesem nieder, während der andere Theil an das Kali übergeht. Hiernach ist also der Schwefel kein wesentlicher, sondern nur ein zufälliger und daher je nach Umständen variirender Bestandtheil des Proteïns. *Mulder* hat sich damit be-

gnügt, nur das Verhältniss anzugeben, in welchem Sulfamid und Phosphamid in 100 Thln. der betreffenden Proteïnverbindungen neben Proteïn oder Oxyproteïn enthalten sind. Die Aufstellung von bestimmten chemischen Formeln hielt er selbst nicht mehr für rathsam.

Wir haben hier die Ansicht von *Mulder* über die Constitution der Proteïnverbindungen deshalb etwas ausführlich besprochen, weil sie vorläufig immer noch der einzige Anhaltepunkt ist; denn wenn uns auch die Zersetzungen der Proteïnverbindungen (s. unten) zu manchen Vermuthungen über eine mögliche Constitution derselben leiten, so sind wir doch noch weit davon entfernt, solche Vermuthungen zur Gewissheit oder nur zur Wahrscheinlichkeit erheben zu können. Der Gedanke von *Mulder*, dass die einander so auffallend analogen Proteïnverbindungen einen gemeinschaftlichen Grundstoff besitzen, lag sehr nahe und ist auch vor der Hand noch der beste Leitfaden durch dieses Labyrinth. Unserer Ansicht nach besitzen jedenfalls die Proteïnkörper (denn dieser Name kann unter jeden Umständen für diese Verbindungen gebraucht werden) eine analoge Constitution, die aber noch zu ermitteln ist; denn wir können uns nicht dazu entschliessen, an die Existenz eines Proteïns, wie es von *Mulder* dargestellt wird, zu glauben und *Mulder* hat durch die zuletzt von ihm veröffentlichten Abhandlungen durchaus nichts dazu beigetragen, seiner Ansicht viele Gönner zu verschaffen; denn es gehört eine grosse Ueberwindung und sehr viel guter Glaube dazu, mit *Mulder* anzunehmen, dass Eiweiss, Caseïn, Fibrin u. s. w. Verbindungen von Proteïn mit verschiedenen Mengen von Sulfamid und Phosphamid seien. So vortrefflich auch die Analysen *Mulder*'s sind, so unwahrscheinlich erscheinen uns dagegen die mit so grosser Bestimmtheit daraus gezogenen Folgerungen. Die Zeit wird hier allein das Wahre entscheiden. — In der neueren Zeit wurde schon mehrmals die Vermuthung ausgesprochen, dass man in den Proteïnkörpern Leucin und Tyrosin weniger Wasser, gepaart mit andern Substanzen, vielleicht mit Zucker, annehmen könne. Wichtig ist jedenfalls, dass die zwei Körper, Leucin und Tyrosin und auf der andern Seite Producte, wie sie der Zucker giebt, sehr häufig und bei ganz verschiedenen Zersetzungen zum Vorschein kommen.

Umsetzungen und Zersetzungen der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper sind sehr hygroscopisch und werden an der Luft

leicht wieder feucht; bei 100° verlieren sie aber alles Wasser, in höherer Temperatur färben sie sich erst braun, schmelzen und erleiden dann eine vollständige Zersetzung, wobei sich eine ausserordentliche Menge von verschiedenen gasförmigen, flüssigen und festen Producten entwickeln, während eine stickstoff- und schwefel-, wahrscheinlich in manchen Fällen auch phosphorhaltige Kohle zurückbleibt, welche unter dem Namen **Thierkohle** so häufig zum Entfärben und Reinigen verschiedener Substanzen benutzt wird (vergl. Führer in die unorg. Chem., S. 196) und welche in der neuesten Zeit besonders als Düngungsmittel und zur Urbarmachung von Haideland mit ausserordentlichem Nutzen angewandt worden ist (zu letzteren Zwecken benutzt man die Kohle, welche in den Zuckerraffinerien abfällt). Von den bei der trockenen Destillation frei werdenden Producten besitzen wir noch keine genauen Kenntnisse. Wir wissen nur, dass sich viel kohlensaures Ammoniak entwickelt und dass eine gefärbte, widerlich riechende Flüssigkeit übergeht, in welcher sich theils Kohlenwasserstoffe, theils flüchtige organische Basen finden, wahrscheinlich die nämlichen, welche *Anderson* in dem Thieröle (s. Zersetzungen der Gewebsbestandtheile der Thiere) aufgefunden hat.

Werden die Proteïnverbindungen mit kohlensaurem Kali geglüht, so entsteht stets Cyankalium. Erhitzt man dieselben aber mit einem überschüssigen Gemenge Kali oder Natronhydrat und Kalk, so verwandelt sich aller Stickstoff derselben in Ammoniak.

Kocht man die Proteïnverbindungen lange Zeit mit Wasser, so lösen sie sich, wenn man die Temperatur durch Spannung der entweichenden Wasserdämpfe auf 150—200° erhöht, allmälig auf und zersetzen sich wahrscheinlich hierbei, doch sind die Producte nicht bekannt. Leim (s. diesen) bildet sich jedoch nicht. Kocht man die Proteïnverbindungen nach *Mulder* bei Luftzutritt längere Zeit (48 Stunden) mit Wasser, so wird etwas Sauerstoff aufgenommen und dafür Ammoniak abgegeben, es geht nur ein Theil (20—40 Procent) in Lösung über (nach *Mulder* hauptsächlich Trioxyproteïn), ein anderer Theil bleibt ungelöst zurück (nach *Mulder* Oxyproteïn).

Im getrockneten Zustande sind die Proteïnverbindungen sehr beständig, im feuchten Zustande, das heisst mit Wasser durchtränkt, zeichnen sie sich jedoch dadurch aus, dass sie beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit in eine freiwillige Zersetzung, **in Fäulniss** (s. S. 34) übergehen. Lässt man sie (specielle Versuche sind besonders mit Albumin, Fibrin und Casein angestellt worden) mit dem 40—50fachen Gewichte Wasser bei 20—30° mit der Luft in Berührung, so verschwinden sie nach mehreren Tagen vollständig und es entsteht eine trübe Flüssigkeit, in welcher von *Bopp* sehr verschiedene Producte aufgefunden worden sind und zwar ein sehr stinkender, flüchtiger, krystallinischer Körper, der durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure in roth gefärbte Oeltröpfchen von unangenehmem Geruche verwandelt wird, ferner Ammoniak, verschiedene flüchtige Säuren, wie Baldriansäure, Buttersäure, Capronsäure u. s. w., Benzoësäure (?), eine ölige Säure und besonders Leucin und Tyrosin. Letz-

tere beiden Producte sind von besonderer Wichtigkeit, da sie fast bei jeder Zersetzung der Proteïnverbindungen und namentlich auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf dieselben (s. unten) zum Vorschein kommen. Bevor wir sie näher beschreiben, schicken wir noch die Bemerkung voraus, dass *Mulder* auch Humussäure unter den Fäulnissproducten aufgefunden hat. Interessant ist ferner die schon früher (vergl. S. 32) angedeutete Thatsache, dass die in Fäulniss begriffenen Proteïnkörper sehr leicht andere Substanzen zu einer Zersetzung veranlassen und daher hauptsächlich die gährungserregenden Fermente sind. Ihre leichte Zersetzbarkeit kann ihnen durch sehr verschiedene Körper, vorzüglich aber durch Kreosot (vergl. S. 524) benommen werden. Der üble Geruch, der bei faulenden Proteïnkörpern stets entwickelt wird, rührt von Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und zum Theil auch von Phosphorwasserstoff her.

Leucin, Käseoxyd, Aposepedin = $C^{12}H^{13}NO^4$. Das Leucin ist wie wir eben gesehen haben, ein Hauptproduct der Fäulniss aller Proteïnkörper, sowie auch der Einwirkung von Säuren und Basen auf dieselben und auf die Gewebsbestandtheile des Thierkörpers (s. diese). Es kann daher auf die verschiedenste Weise gewonnen werden: 1) bei der Fäulniss von Caseïn, Fibrin, Albumin, Hefe u. s. w.; 2) bei der Einwirkung von mässig concentrirter Schwefelsäure oder starker Kalilauge auf Caseïn, Albumin, Fibrin, Legumin, Kleber, Globulin, Blutfarbstoff, Chitin (Flügeldecken der Käfer), Horn, Haare, Gänsefedern, Igelstacheln, elastisches Gewebe, Leim, Chondrin u. s. w. — Zu seiner Darstellung eignen sich besonders folgende Methoden. Nach *Zollikofer* nimmt man am besten elastisches Gewebe, z. B. das Nackenband von Ochsen, befreit dasselbe zunächst durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser vom Bindegewebe, durch Behandeln mit Aether vom Fette (wenn nöthig), übergiesst es mit Schwefelsäure, welche auf 2 Thle. mit 3 Thln. Wasser verdünnt worden und kocht 48—50 Stunden lang unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers. Hierbei entsteht eine Lösung, welche mit dünner Kalkmilch in geringem Ueberschusse versetzt, einige Stunden gekocht und dann filtrirt wird. Das alkalisch reagirende Filtrat wird erst durch Schwefelsäure wieder neutralisirt, concentrirt, die Flüssigkeit vom gefällten Gypse abfiltrirt, zur Syrupsconsistenz eingedampft und hingestellt. Das unreine Leucin, was sich hierbei in grosser Menge abscheidet, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist leicht rein und ganz farblos erhalten. Oder man schmilzt nach *Liebig* und *Bopp* von anhängender Butter befreiten Käse oder wohlgetrocknetes Fibrin oder Albumin mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat so lange zusammen, bis sich neben Ammoniak auch Wasserstoffgas anfängt zu entwickeln oder bis die anfangs dunkelbraune Farbe in Gelb übergegangen ist, löst die Masse in heissem Wasser, übersättigt sie mit Essigsäure, wodurch gebildetes Tyrosin (s. unten) abgeschieden wird. Die von diesem getrennte Flüssigkeit wird concentrirt und beim Stehen unreines Leucin erhalten, welches ebenfalls aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. (Will man nur Leucin, kein Tyrosin nach dieser Methode darstellen, so hat man nicht nöthig, so lange zu schmelzen.) —

Früher stellte man das Leucin gewöhnlich aus Leim dar, indem dieser mit starker Kalilauge oder mässig verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht wurde, die erhaltene Flüssigkeit wurde dann neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die Lösung verdunstet; zuerst krystallisirt Glycocoll (vergl. S. 646) und aus der Mutterlauge zuletzt Leucin heraus.

Das Leucin krystallisirt in glänzenden, farblosen, fettig und weich anzufühlenden, cholesterinähnlichen, zwischen den Zähnen knirschenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche leichter als Wasser und ohne Reaction auf die Pflanzenfarben sind. Es bedarf zu seiner Lösung 27,7 Thle. kaltes Wasser und 650 Thle. kalten Alkohol von 0,828 spec. Gew.; dagegen ist es in heissem Wasser und Alkohol viel leichter, in Aether unauflöslich. Das Leucin zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt, gewöhnlich giebt man 170° als Sublimationspunkt an. *Zollikofer* theilt jedoch mit, dass es erst bei 212°, ohne vorher zu schmelzen, sublimire und sich in wenig höherer Temperatur braun färbe. — Das Leucin ist ein indifferenter Körper; dennoch kann es verschiedene Verbindungen bilden; es löst sich ohne Zersetzung in Schwefelsäure, Salzsäure und kalter Salpetersäure, seine Lösungen werden durch kein Metalloxydsalz gefällt. Löst man Leucin in Salpetersäure auf, so erhält man beim Verdampfen der Lösung kleine, weisse, sauer schmeckende und reagirende, in Wasser leicht lösliche Salze von **Leucin-Salpetersäure** $= C^{12}H^{13}NO^{4}, HO, NO^{5}$. Diese ist mit den Basen verbindbar und bildet meistens krystallisirbare Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. Das Leucin absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet damit **Chlorwasserstoff-Leucin** $= C^{12}H^{13}NO^{4}, HCl$, welches krystallinisch ist.

Das Leucin ist sehr beständig; versetzt man aber seine wässerige Lösung mit etwas faulem Fibrin, so geht es bei längerem Stehen an der Luft in Fäulniss über, wobei baldriansaures Ammoniak entsteht. Auch bei längerem Stehen einer reinen wässerigen Leucin-Lösung tritt allmälig eine Zersetzung ein, wobei die Flüssigkeit einen üblen Geruch annimmt und sich das Ammoniaksalz einer neuen Säure bildet, welche *Strecker* **Leucinsäure** $= HO, C^{12}H^{11}O$ genannt hat und welche leichter erhalten werden kann, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Leucin Stickoxydgas oder salpetrige Säure leitet; unter Stickstoffgasentwicklung verwandelt sich hierbei das Leucin in die Leucinsäure, welche beim Verdampfen der Lösung als syrupdicke, ölige, sauer schmeckende und reagirende, nicht krystallisirbare Flüssigkeit zurückbleibt. Sie hat in ihren Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit mit der Milchsäure und der Glycolsäure, mit welchen beiden Substanzen sie homolog ist. Ihre Salze sind krystallisirbar. In ähnlicher Weise, wie man das Glycocoll als das Amid der Glycolsäure, das Alanin als das Amid der Milchsäure betrachten kann, so ist auch das Leucin vielleicht das Amid der Leucinsäure (vergl. hierüber die allgemeinen Bemerkungen zu der Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe, s. unten). Leitet man Chlorgas zu Leucin, so wird dasselbe vollständig zersetzt. Erhitzt man das Leucin mit concentrirter Salpetersäure, so findet eine vollständige Zersetzung statt, bei welcher nur flüchtige Producte, namentlich Säuren aus der Ameisensäurereihe, also von der Formel $C_nH_nO^{4}$ entstehen. — Schmilzt man Leucin mit Kalihydrat zusammen, so entweichen Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoffgas und im Rückstande bleibt baldriansaures Kali. Destillirt man Leucin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man unter Entwicklung von Kohlensäure Valeronitryl (oder Stickstoffvaleryl, s. S. 184). Destillirt man Leucin mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein, so entweicht Baldriansäure und im Rückstande befindet sich schwefelsaures Ammoniak. Digerirt man eine wässerige Lösung von Leucin mit Bleihyperoxyd (PbO^{2}), so bildet sich nur wenig Valeronitryl, dagegen entweicht viel Butaldehyd (s. S. 179) und später Ammoniak.

Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^{6}$. Diese Substanz wurde zuerst von *Liebig* bei der Einwirkung der ätzenden Alkalien auf die Proteïnkörper entdeckt; *Warren de la Rue* entdeckte sie auch in der Cochenille (vergl. S. 318) und die neuesten Untersuchungen zeigten, dass sie ein ebenso allgemeines Zersetzungsproduct der Proteïnkörper ist wie das Leucin; besonders bildet sie sich bei der Fäulniss der Proteïnkörper und bei der Einwirkung starker Alkalien und Säuren auf dieselben, jedoch gewöhnlich erst später als das Leucin; sie entsteht hauptsächlich aus den als Proteïnkörper bezeichneten Substanzen, welche nach *Mulder* Proteïnoxyd enthalten, aus Haaren, Nägeln, Klauen, Federn, Horn u. s. w. Bis jetzt hat man dagegen gefunden, dass bei der Zersetzung der meisten Gewebsbestandtheile der Thiere (s. diese) kein Tyrosin gebildet wird. — Zu seiner Darstellung sind viele verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Man schmilzt nach *Bopp* Kalihydrat in einem geräumigen eisernen Gefässe, trägt hierein das gleiche Gewicht des getrockneten, möglichst fein zerriebenen Proteïnkörpers, wobei sich die Masse unter starkem Aufschäumen erst bräunt und dann nur Leucin (s. oben) enthält; man erhitzt so lange unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mit nur kleinen Mengen von frischem Wasser, bis die braune Farbe in Gelb übergegangen ist, giesst dann, um die Einwirkung zu unterbrechen (weil sonst Leucin und Tyrosin weiter zersetzt würden) vorsichtig etwas Wasser zu, sättigt genau mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten, so scheiden sich Nadeln von Tyrosin aus, welche durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Nach *Hinterberger* und *Piria* trägt man $\frac{1}{2}$ Thl. Hornspähne in eine kochende Mischung von 2 Thln. englischer Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser ein, setzt das Kochen 48 Stunden lang fort unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, neutralisirt sie mit Kalkhydrat, filtrirt den gefällten Gyps ab und kocht die abfiltrirte Flüssigkeit zur Zerstörung einer schwefelhaltigen Substanz mit überschüssiger Kalkmilch einige Stunden, filtrirt wieder, dampft in einem Kohlensäuregas-Strome bis auf $\frac{1}{3}$ Thl. ihres Volumens ein und lässt erkalten, wobei das Tyrosin herauskrystallisirt und nur wenig Leucin, welches sich zugleich gebildet hat, in der Mutterlauge bleibt. Nach *Leyer* und *Köller* kocht man 1 Pfd. Gänsefedern oder Menschenhaare oder Flügeldecken von Maikäfern oder ähnliche Körper mit 4 Pfd. Schwefelsäure und 1 Pfd. Wasser vier Tage lang, ersetzt das verdampfende Wasser durch frisches, übersättigt die braune Flüssigkeit mit Kalkmilch und kocht einige Stunden damit, filtrirt, sättigt das Abfiltrirte mit Schwefelsäure, filtrirt wieder, setzt so lange essigsaures Bleioxyd hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, kocht mit dem Niederschlage, filtrirt, leitet durch die abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, trennt das gefällte Schwefelblei und concentrirt. Beim Erkalten erhält man Krystalle von Tyrosin, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. In der Mutterlauge befindet sich Leucin.

Das Tyrosin krystallisirt in schönen, weissen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten, beim Trocknen gewöhnlich zu einer glänzenden Masse zusammenfallenden Masse, es ist in Aether nicht, in absolutem Alkohol kaum, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem

Wasser etwas leichter, in Alkalien und vielen Säuren dagegen sehr leicht löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es unverändert wieder in grösseren Krystallen heraus. Das Tyrosin ist nicht sublimirbar, indem es sich in höherer Temperatur vollständig zersetzt. Auf Platinblech verbrennt es vollständig ohne Rückstand und entwickelt dabei keinen Geruch nach verbrannten Haaren. Im reinen Zustande wird es aus seiner Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt.

Das Tyrosin ist nicht unfähig Verbindungen zu bilden. Es vereinigt sich mit concentrirter Schwefelsäure zu einer sauren gepaarten Verbindung, der **Tyrosinschwefelsäure,** welche mit den Basen neutrale, in Wasser lösliche Salze bildet, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit neutraler Eisensesquichloridlösung (Fe^2Cl^3) eine dunkelviolettrothe Färbung geben, ein Verhalten, welches *Piria* zuerst als Reagens auf Tyrosin vorgeschlagen hat. Zu diesem Behufe bringt man die auf Tyrosin zu prüfende Substanz auf ein mit 1—2 Tropfen Schwefelsäure befeuchtetes Uhrglas, lässt einige Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, sättigt in der Wärme mit kohlensaurer Kalkerde, filtrirt und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit, welche nun tyrosinschwefelsaure Kalkerde enthält, etwas Eisenchloridlösung; doch gelingt die Reaction nur in ganz neutralen Flüssigkeiten. Löst man nach *Strecker* Tyrosin in gewöhnlicher Salpetersäure, so färbt sich die Lösung erst gelb, bald entwickeln sich rothe Dämpfe, und erhitzt man zum Kochen, so bildet sich nur Oxalsäure. Vermischt man dagegen Tyrosin mit Wasser und setzt nur tropfenweise Salpetersäure hinzu, so löst es sich erst auf und die Flüssigkeit färbt sich ohne Gasentwicklung gelb; lässt man diese in der Kälte stehen, so scheidet sich allmälig ein gelbes Pulver von **salpetersaurem Nitrotyrosin** = $C^{18}H^{10}(NO^4)NO^6, HO, NO^5$ ab. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich, sie krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in kleinen, braunen, fast bronzefarbigen Schüppchen, die zerrieben ein gelbes Pulver geben, in Alkohol löst sie sich nur sehr wenig auf, in Ammoniak und Kali dagegen ist sie leicht mit intensiv rother Farbe löslich, sie reagirt deutlich sauer und giebt mit Schwefelsäure und Eisenvitriol eine deutliche Reaction auf Salpetersäure. Ihre ammoniakalische verdünnte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen unter der Flüssigkeit hochroth oder bei viel überschüssigem Ammoniak schmutzig braun wird, sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst und beim Erhitzen für sich schwach verpufft. Dieser Niederschlag ist = $C^{36}H^{17}N^4O^{20}Ag^3$; wird er mit Salzsäure behandelt, so bildet sich Chlorsilber und **Chlorwasserstoff-Nitrotyrosin.** Wird aber der Silberniederschlag mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so scheidet sich Schwefel aus und man erhält wahrscheinlich reines **Nitrotyrosin** in hellgelben, microscopischen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure geben.

Das Tyrosin wird zersetzt, wenn es mit viel Kalihydrat zusammengeschmolzen wird; doch sind die Producte, die hierbei entstehen, noch nicht bekannt.

Proteïnkörper mit Alkalien:

Uebergiesst man die Proteïnkörper in der Kälte mit concentrirter Kalilauge, so verwandeln sie sich in gallertartige oder elastische Substanzen, indem sie sich mit dem Kali verbinden (s. hierüber bei den Verbindungen der Proteïnkörper). In warmer concentrirter Kali- oder Natronlauge sind alle Proteïnkörper mehr oder weniger leicht löslich und versetzt man diese Lösungen mit Säuren, so erhält man dicke flockige Niederschläge, welche jedoch anders zusammengesetzt sind als die ursprüngliche Substanz. Nach *Mulder* (vergl. oben Constitution der Proteïnkörper) zersetzt das wässerige Kali nur das in den Proteïnverbindungen vorkommende Sulfamid und Phosphamid, wobei Ammoniak frei wird; das eigentliche Proteïn dagegen bleibt unzersetzt und der aus der alkalischen Lösung nach Zusatz von Säuren niederfallende Körper ist Proteïn. Nach *Liebig* wirkt die Kalilauge stets zersetzend ein, jedoch wenig in der Kälte und im verdünnten Zustande, stärker in der Wärme

und im concentrirten Zustande und am heftigsten wirkt natürlich das schmelzende Kalihydrat. Dieses letztere entwickelt, wenn man die trockenen Proteïnkörper allmälig einträgt, zuerst viel Ammoniak, Wasserstoffgas und Methylamin (s. S. 562), nebst einer sehr übel riechenden flüchtigen Substanz; es bildet sich erst eine braune Masse, welche besonders Leucin (s. oben) und nach *Mulder* auch humusartige Körper und zwei extractartige Substanzen, Protid und Erythro-Protid enthält. Lässt man die Wirkung fortdauern, so wird die Masse gelb und enthält dann vorzüglich Leucin und Tyrosin (s. oben) und bei noch längerer Einwirkung werden auch das Leucin und Tyrosin zersetzt und die Masse enthält dann kohlensaures, ameisensaures und baldriansaures Kali und wahrscheinlich noch viele andere Substanzen.

Proteïnkörper und Salzsäure:

Uebergiesst man die Proteïnkörper in der Kälte mit Salzsäure, so färben sie sich sowohl bei Zutritt als bei Abschluss der Luft schön violett oder blau, später gewöhnlich braun und es scheinen sich Verbindungen derselben mit der Salzsäure zu bilden. Nach *Mulder* beruht die Bildung der blauen Färbung auf dem Entstehen einer Doppelverbindung von Salmiak und huminsaurem Ammoniak. Schneller tritt die für die Proteïnkörper sehr charakteristische violette Färbung ein, wenn man dieselben mit concentrirter Salzsäure erhitzt und es findet dann zugleich eine ähnliche Zersetzung wie durch Fäulniss oder Kalihydrat statt. Kocht man nämlich nach *Bopp* verschiedene Proteïnkörper 6—8 Stunden lang mit dem 4—5fachen Gewichte von concentrirter Salzsäure, so lösen sie sich auf, zersetzen sich allmälig und aus der rückständigen Masse lassen sich leicht nach dem Neutralisiren, Leucin und Tyrosin darstellen, besonders wenn man nicht Salzsäure allein, sondern zugleich Schwefelsäure angewandt hat. *Bopp* hat hierbei noch einen neuen krystallinischen Körper, doch in zu kleiner Menge erhalten. Dieser zeichne sich dadurch aus, dass er ohne Zersetzung sublimirbar sei, sich leicht in absolutem Alkohol löse, dagegen in Salzsäure und Kali unlöslich sei.

Proteïnkörper und Schwefelsäure:

Werden Proteïnkörper mit Schwefelsäure übergossen, so quellen sie darin auf und vereinigen sich damit (s. unten Verb. der Proteïnkörper). In verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich beim Kochen allmälig vollständig zu einer purpurfarbigen, später dunkelbraun werdenden Flüssigkeit auf und bei längerem (24stündigem) Kochen bilden sich unter Entwicklung von Kohlensäure wiederum die zwei Producte Leucin und Tyrosin zugleich mit schwefelsaurem Ammoniak und humusartigen Körpern.

Proteïnkörper mit Zucker und Schwefelsäure:

Schon bei der Betrachtung der in der Galle vorkommenden Säuren (vergl. S. 658 und S. 663) erwähnten wir die von *Pettenkofer* zuerst entdeckte Gallenprobe (s. auch im analytischen Anhange). Diese besteht darin, dass, wenn man zu Galle etwas Zucker und Schwefelsäure hinzusetzt, eine roth gefärbte Flüssigkeit entsteht. Eine ganz ähnliche Erscheinung zeigen nun auch die Proteïnkörper. Löst man diese in Schwefelsäure auf oder versetzt ihre Lösung mit

so viel concentrirter Schwefelsäure, bis der erst entstandene Niederschlag wieder verschwindet, und setzt zu der klaren Lösung nur einige Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung, so färbt sich dieselbe schon in der Kälte oder auch beim Erwärmen (über 60° C. darf die Temperatur nicht steigen) erst sehr schön roth und nach etwa 5 Minuten tief violett. Setzt man zu dieser Flüssigkeit Ammoniak in geringem Ueberschusse, so entsteht ein flockiger violetter Niederschlag, dessen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Dieser ist in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother, in verdünnter Schwefelsäure mit roth-violetter Farbe löslich. Durch Salzsäure wird er violett, durch Salpetersäure gelb gefärbt; in Kali und Ammoniak ist er löslich. Seine ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und essigsaurem Bleioxyd Niederschläge, dagegen nicht mit Kalkwasser, salpetersaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd (vergl. analytischen Anhang).

Proteïnkörper mit Braunstein und Schwefelsäure:

Die Proteïnkörper (bis jetzt liegen Untersuchungen über die Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Caseïn, Albumin, Fibrin von *Guckelberger* und auf Kleber von *Keller* vor) werden bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, wie *Guckelberger* durch seine ausgezeichnete Untersuchung gelehrt hat, in viele eigenthümliche flüchtige Producte übergeführt. Leucin und Tyrosin entstehen hierbei nicht, weil sie, wenn sie auch beim Beginn der Einwirkung ausgeschieden würden, sogleich eine weitere Zersetzung erleiden. *Guckelberger* hat 1 Thl. der Proteïnkörper in eine auf 40—50° erkaltete Mischung von $4\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure mit 9 Thln. Wasser eingetragen, wobei sich derselbe auflöst. Nach einem Tage hat er die Flüssigkeit noch mit 10 Thln. Wasser versetzt, dann 3 Thle. Braunstein gut zugemischt, noch 11 Thle. Wasser zugemischt und die gesammte Mischung, weil sie stark aufschäumt, in einer geräumigen Glasretorte destillirt. Das Destillat riecht anfangs eigenthümlich scharf, später milder und zuletzt blausäure- und bittermandelölartig; es enthält folgende Körper: das Aldehyd der Essigsäure $= C^4H^4O^2$ (s. S. 171), das Aldehyd der Propionsäure $= C^6H^6O^2$ (s. S. 176), das Aldehyd der Buttersäure $= C^8H^8O^2$ (s. S. 180), Bittermandelöl (s. S. 239), Ameisensäure (s. S. 155), Essigsäure (s. S. 160), Propionsäure (s. S. 174), Buttersäure (s. S. 176), Baldriansäure (s. S. 180), Capronsäure (s. S. 184) und Benzoësäure (s. S. 231). *Keller* hat auch das Aldehyd der Baldriansäure $= C^{10}H^{10}O^2$ (s. S. 183) aufgefunden. In dem Rückstande fand sich sehr viel schwefelsaures Ammoniak.

Proteïnkörper mit zweifach chromsaurem Kali ($KO,2CrO^3$) und Schwefelsäure:

Destillirt man die Proteïnkörper (bis jetzt sind in dieser Hinsicht Caseïn, Fibrin und Albumin geprüft worden) mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so entstehen nach *Guckelberger* ganz analoge Producte, wie bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure; nur werden hierbei weniger Aldehyde der Ameisensäurereihe gebildet, dagegen sogenannte Nitryle derselben (Blausäure, als Nitryl der Ameisensäure,

Valeronitryl als Nitryl der Baldriansäure) und in dem Destillationsrückstande befindet sich kaum eine Spur von schwefelsaurem Ammoniak und auch kein Leucin und Tyrosin. *Guckelberger* hat 1 Thl. Proteïnsubstanz in 3 Thln. englischer Schwefelsäure, die mit 6 Thln. Wasser verdünnt worden ist, gelöst, die Lösung zu einer Auflösung von 2 Thln. zweifach chromsaurem Kali in 20 Thln. Wasser gefügt und zur Dämpfung der eintretenden raschen Reaction noch 4 Thle. Wasser zugegossen. Die Mischung wurde destillirt, wobei kein Aufschäumen stattfand. Das erhaltene Destillat reagirt sauer, riecht betäubend nach Blausäure, schmeckt wie Kirschlorbeerwasser; es enthält: viel Blausäure, ein schweres, zimmtölähnlich riechendes Oel, welches durch Salpetersäure in eine gelbe Flüssigkeit, die sich bei Zusatz von Kali dunkelpurpurroth färbt, verwandelt wird, Aldehyd der Propionsäure, Valeronitryl (s. S. 184), wenig Bittermandelöl, Ameisensäure, Buttersäure, Baldriansäure und viel Benzoësäure.

Proteïnkörper mit Salpetersäure:

Es ist eine bekannte Thatsache, dass alle Proteïnverbindungen, wenn man sie mit concentrirter Salpetersäure übergiesst, lebhaft gelb gefärbt werden. Weniger bekannt sind dagegen die Producte, welche bei dieser Einwirkung entstehen. *Mulder* glaubt, dass sich hierbei eine einzige Substanz bilde, die er **Xanthoproteïnsäure** $= 2(C^{36}H^{27}N^{4}O^{10}) + NO^{3}$ nennt und die sich unter Abgabe von 1 Aeq. Wasser mit Metalloxyden, sowie auch mit chloriger Säure (ClO^{3}) vereinigen kann. — Um die Xanthoproteïnsäure darzustellen, übergiesst man irgend eine Proteïnverbindung mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und 2 Thln. Wasser und lässt das Ganze mehrere Tage in der Kälte stehen; die Masse wird dann mit Wasser versetzt, der ungelöste Körper mit Wasser gewaschen und durch Kochen mit Aether vom Fette befreit; was zurückbleibt ist reine Xanthoproteïnsäure, eine schön gelb bis orangeroth gefärbte, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, entzündliche und mit Flamme verbrennende, amorphe, lockere Substanz. Sie löst sich in den Mineralsäuren, sowie auch in Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und Barytwasser mit gelber Farbe und bildet mit Säuren und Basen amorphe Verbindungen.

Mit sehr verdünnter Salpetersäure können sich die Proteïnkörper verbinden. Werden die Proteïnkörper mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so bildet sich erst die gelbe Xanthoproteïnsäure, doch wird diese rasch weiter zerlegt und in der Flüssigkeit befindet sich dann hauptsächlich Oxalsäure, während zugleich Ammoniak gebildet wird, und Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoffgas entweichen.

Proteïnkörper mit Wasserstoffsuperoxyd:

Die Proteïnkörper zeigen gegen Wasserstoffsuperoxyd ein verschiedenes Verhalten, indem sie theils ohne Einwirkung auf dasselbe sind, theils zersetzend darauf einwirken. Man glaubte dieses verschiedene Verhalten zur Unterscheidung derselben benutzen zu können, doch ist man von dieser Annahme zurückgekommen, indem man gefunden hat, dass alle Proteïnkörper, sobald sie in beginnender Zersetzung begriffen sind, das Wasserstoffhyperoxyd sogleich zu Wasser und

Sauerstoff zerlegen. Gewöhnlich erwähnt man, dass geronnenes Eiweiss und Caseïn das Wasserstoffsuperoxyd nicht zersetzen, während das spontan geronnene Fibrin diese Eigenschaft besitzt. Wird aber das letztere mit Wasser gekocht, so geht es in einen Zustand über, in welchem es auch nicht mehr auf das Wasserstoffhyperoxyd einwirkt (s. unten Fibrin).

Proteïnkörper mit Chlor:

Die Einwirkung des Chlors auf die Proteïnkörper ist bis jetzt allein von *Mulder* studirt worden, aus dessen Angaben hier Folgendes mitzutheilen ist. Wenn man zu der Lösung eines Proteïnkörpers in Wasser oder Alkali wenig Chlorgas leitet, so wirkt dieses nur zersetzend auf das vorhandene Wasser ein, bildet Chlorwasserstoff und chlorige Säure, welche letztere sich im Momente ihrer Entstehung mit der unzersetzt bleibenden Proteïnsubstanz (Proteïnsulfamid) zu chlorigsaurem Proteïnsulfamid vereinigt, welches sich in weissen Flocken niederschlägt. Lässt man jedoch mehr Chlorgas einwirken, so wird nach *Mulder* dadurch das vorhandene Sulfamid zu Ammoniak und unterschwefliger Säure zersetzt, welche letztere in dem nun entstehenden chlorigsauren Proteïn $= C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + 2\,ClO^{3}$ grösstentheils zurückbleibt, das gebildete Ammoniak geht an in der Flüssigkeit enthaltene Salzsäure über und vereinigt sich damit zu Salmiak. Das chlorigsaure Proteïn oder **Proteïnchlorid** ist ein gelbliches, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver; wird es auf 100° erwärmt, so verliert es Chlor und Sauerstoff und es bleibt eine Verbindung $= C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + ClO^{3}$ zurück. In höherer Temperatur schmilzt es, schwillt an und entwickelt einen safranähnlichen Geruch, in Alkalien ist es auflöslich. *Mulder* glaubt, dass das Verhalten des Chlors zu den Proteïnkörpern einer der sichersten und schönsten Beweise für die Existenz des Proteïns sei und dass sich das Chlor vortrefflich dazu eigne, um aus den Proteïnverbindungen Sulfamid und Phosphamid zu entfernen. Es ist sehr zu wünschen, dass bald von unbefangener Seite diese Versuche wiederholt werden. *Rochleder* fand, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Caseïn Methylamin (s. S. 562) frei wurde.

Proteïnkörper mit Essigsäure und Phosphorsäure:

Die in Lösungen befindlichen Proteïnkörper werden weder durch Essigsäure noch durch gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure ($3\,HO, PO^{5}$) ausgefällt; die unlöslichen Proteïnkörper werden durch diese beiden Säuren zuerst in Gallerten verwandelt und dann vollständig aufgelöst. Versetzt man diese Lösungen nach *Melsens* und *Panum* mit den Lösungen verschiedener neutraler Salze, Chloride, Bromide und Jodide, so entstehen körnige oder flockige Niederschläge, welche die aufgelöst gewesene Proteïnverbindung in einem etwas veränderten Zustande enthalten, namentlich ist dieselbe dann gewöhnlich in Essigsäure und Phosphorsäure nicht mehr auflöslich; auf diese Weise wirken z. B. phosphorsaures Natron, essigsaures Natron, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium, Salmiak u. s. w. *Panum* hat zugleich auch das umgekehrte Verhalten beobachtet; versetzt man nämlich die aufgelösten Proteïnkörper (z. B. Albumin aus Eiweiss oder Serum in

Wasser gelöst, mit einer Lösung von Chlornatrium oder einem der erwähnten Salze, so entsteht in dieser klar bleibenden Flüssigkeit, nun nach Zusatz von Essigsäure oder gewöhnlicher Phosphorsäure sogleich ein flockiger oder körniger Niederschlag, der sich im Uebermaasse der Säure nicht wieder auflöst (vergl. Proteïnkörper im analytischen Anhange). Wird dieser Niederschlag gesammelt, so ist er nach dem Auswaschen nach *Panum* in reinem Wasser gewöhnlich leicht löslich und seine Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen. Also auch hierbei muss eine Veränderung der ursprünglichen Proteïnsubstanz stattgefunden haben (siehe Modificationen des Albumins).

Die Lösung der Proteïnkörper in Essigsäure oder Phosphorsäure giebt mit gelbem Blutlaugensalz einen weissen, mit rothem Blutlaugensalz einen citrongelben Niederschlag. Beide Niederschläge sind in Kali auflöslich. Aehnlich wie die Essigsäure verhalten sich auch die Citronsäure, die Weinsteinsäure und die Milchsäure.

Proteïnkörper mit arseniger Säure:

Die Angaben über das Verhalten der arsenigen Säure zu den Proteïnkörpern sind einander gerade entgegengesetzt; so viel scheint jedoch aus Allem hervorzugehen, dass die arsenige Säure mit den Proteïnkörpern, entgegen den früheren Annahmen, keine Verbindungen einzugehen im Stande ist. Mischt man 1 Thl. arsenige Säure und 100 Thle. Albumin und erhitzt bis zum Coaguliren, so erhält man ein Coagulum, aus welchem durch Waschen mit Wasser alles Arsen entfernt werden kann. Bleibt etwas Arsen zurück, so wirkt die Masse trotz des vielen Eiweisses nach *Herapath* doch giftig. Nach *Kendall* wird das Albumin durch arsenige Säure nicht gefällt und umgekehrt wird die arsenige Säure durch Albumin nicht unlöslich gemacht. Diese Beobachtungen sind von Wichtigkeit, indem man daraus ersieht, dass die Eiweisskörper bei Vergiftungen mit arseniger Säure als Gegengifte nicht die Dienste leisten können, die man von demselben erwartet hat.

Proteïnkörper und Gerbsäure:

Die Proteïnkörper werden aus ihren wässerigen oder alkalischen Lösungen durch Gerbsäure vollständig in weissen Flocken gefällt und nach *Mulder* besteht der Niederschlag aus einer Verbindung von dem angewandten Proteïn mit der Gerbsäure. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit aus; sie lassen sich nur sehr schwer in Fäulniss versetzen; sie sind weisse, pulverförmige, amorphe, ohne Rückstand verbrennende Körper.

Proteïnkörper mit Metalloxydsalzen und Metallchloriden:

Die Proteïnkörper werden aus ihren wässerigen oder alkalischen Lösungen durch die Salze oder Chloride sehr vieler Metalle gefällt, so besonders durch Bleioxydsalze, Kupferoxydsalze, Quecksilberoxydsalze, Sublimat (HgCl) und sie sind deshalb als Gegengifte bei Vergiftungen mit solchen Metallverbindungen von grossem Nutzen. Von besonderem Interesse ist die von *Millon* gemachte Beobachtung, dass die kleinsten Mengen der Proteïnkörper, wenn man sie mit einer Lösung von salpetriger Säure-haltigem salpetersau-

rem Quecksilberoxydul befeuchtet und auf 60—70° erwärmt, eine schöne, mehr oder weniger intensiv rothe Färbung annehmen. Waren die Proteïnverbindungen vorher in Alkali oder in Schwefelsäure gelöst, so entsteht ohne Bildung eines Niederschlages eine intensiv rothe Flüssigkeit (vergl. analytischen Anhang).

Proteïnkörper mit Brom und Jod:

Die Einwirkung von Brom und Jod auf die Proteïnkörper ist noch wenig bekannt. Brom soll wie Chlor wirken, Jod färbt dieselben entweder braun oder gelb.

Proteïnkörper in den lebenden und todten Organismen:

Gewiss würden wir über die Maassen in das Gebiet der reinen Physiologie eingreifen, wenn wir hier eine ausführliche Schilderung der verschiedenen Ansichten über die Art und Weise der Bildung und Entstehung der Proteïnkörper in den Organismen, über die Veränderungen, welche dieselben während des Lebens oder nach dem Absterben der Pflanzen und Thiere erleiden, über die physiologische Bedeutung derselben überhaupt u. s. w. unternehmen wollten. Wir sind nicht einmal im Stande diese wichtigen Fragen genügend zu beantworten, können vor der Hand nur Vermuthungen hegen, bis einmal durch die gemeinschaftlichen Anstrengungen vieler scharfsinniger Forscher der Schleier gehoben und uns das Wunderbare begreiflich gemacht wird. Hier daher nur folgende Bemerkungen:

Die Keime und Samen aller Pflanzen sind reich an Proteïnverbindungen, deshalb können sie sich in einem stickstofffreien Boden und in einer ammoniakfreien Atmosphäre unter günstigen Umständen zu Pflanzen entwickeln. Diese tragen aber dann nur sparsame Blüthen und geben keinen Samen, weil ihnen die Gelegenheit zur Bildung der bedeutungsvollsten Bestandtheile der Samen, der Proteïnkörper, entzogen worden ist. Damit daher die Pflanzen bis zur Samenbildung gelangen, ist es unumgänglich nothwendig, sie in eine Atmosphäre, welche Ammoniak, oder in einen Boden, welcher Humuskörper (diese sind dadurch ausgezeichnet, dass sie stets Ammoniak enthalten, welches sie bei ihrer weiteren Zersetzung abgeben, vergl. S. 421) enthält, zu setzen; denn das Ammoniak ist jedenfalls die Hauptquelle, von welcher die Pflanzen den Stickstoff zur Bereitung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile, namentlich der Proteïnkörper entnehmen. Die Thiere selbst scheinen nicht im Stande zu sein, die Proteïnkörper aus andern Verbindungen zu erzeugen. Sind die Thiere nur auf vegetabilische Nahrung angewiesen, so müssen sie daher die ganze zu ihrem Leben und Bestehen nothwendige Menge der Proteïnsubstanzen aus den Pflanzen in sich aufnehmen. Hierbei finden wir indessen, dass die Thiere nie pflanzliche Proteïnverbindungen unverändert assimiliren, sondern dass sie dieselben erst im Magen oder Darmkanale in einer für sie tauglichen Weise modificiren. Nähren sich grössere Thiere mit kleineren Thieren, so sind auch hier die Proteïnsubstanzen die Hauptnahrungsmittel, und obschon dieselben in allen Thieren miteinander ziemlich identisch sind, so werden sie doch bei dem Uebergang von

einem Thiere zu einem andern erst coagulirt, dann wieder aufgelöst, assimilirt und endlich wieder gebildet.

Die Proteïnkörper sind in den lebenden Pflanzen und Thieren jedenfalls von der höchsten Bedeutung; sie erleiden schon während des Lebens derselben so ausserordentlich leicht mannigfaltige Modificationen und geben durch die immerwährende Bewegung, in welcher sich ihre Molecüle befinden, den fortdauernden Anstoss zu neuem Leben, indem sie auch andere stickstofffreie Verbindungen zur Umsetzung anregen. Gleichwie sie die hauptsächlichsten Fermente der Gährung und Fäulniss sind, so können sie auch als wichtigste Fermente des Lebens und des Stoffwechsels betrachtet werden. In den Pflanzen werden die Proteïnkörper gebildet und nebst stärkemehlartigen Körpern hauptsächlich in den Samen aufgespeichert. In den Thieren werden die Proteïnkörper nicht unmittelbar gebildet (s. oben), sondern von aussen zugeführt und zur Bildung der verschiedensten Gewebe verwandt; in kurzer Zeit zersetzen sie sich aber, nachdem sie eine Reihe von Metamorphosen durchlaufen haben, vollständig und die Producte ihrer Zersetzung werden durch die Excrete aus dem Thiere entfernt.

Nachdem das Leben der Pflanzen und Thiere erloschen ist, spielen die Proteïnkörper wiederum eine Hauptrolle. Sie gehen nämlich von allen Bestandtheilen der Pflanzen und Thiere am schnellsten unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft, Feuchtigkeit, Wärme, des Lichtes u. s. w. in Zersetzung, oder wie wir uns ausdrücken, in Fäulniss über und wirken hierbei, wie uns bereits bekannt ist, zersetzungerregend auf die beständigeren Bestandtheile, bei den Pflanzen auf die Cellulose, bei den Thieren auf die Fette. Die erstorbenen Pflanzen und Thiere verfaulen, verwesen oder vermodern daher unter dem Einflusse der Proteïnkörper verhältnissmässig sehr rasch, sie verwandeln sich erst hauptsächlich in sogenannte Humuskörper (s. S. 419) und zerfallen endlich vollständig in die einfachsten Producte: in Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, welche dann wieder neuem Leben zur Nahrung dienen, überhaupt neues Leben möglich machen. Die Proteïnkörper unterhalten daher nicht nur das Leben der Pflanzen und Thiere, sondern sie befördern nach dem Tode eines organischen Wesens auch die gänzliche Auflösung desselben und sind deshalb die ausserordentlich wichtigen Werkzeuge, durch welche die haushälterische Natur alles ihr zu Gebote stehende Material der organischen Welt nie ruhen lässt, sondern zu einem fortwährenden schnellen Kreislaufe antreibt.

Proteïnkörper im Magen der Menschen und Thiere: Schon oben wurde mitgetheilt, dass die pflanzlichen und thierischen Proteïnkörper, wenn sie nach ihrem Genusse in den Magen gelangen, nie unverändert assimilirt werden, sondern vorher erst coaguliren und eine eigenthümliche Umwandlung erlangen, worauf wir hier noch einmal kurz zurückkommen wollen. Sobald die Proteïnkörper mit dem sauren Magensafte (s. Pepsin) in Berührung kommen, so coaguliren sie zunächst und werden dann nach *Lehmann* in durchaus neue Körper, sogenannte **Peptone** übergeführt.

Diese enthalten noch ebenso viel Schwefel wie die ursprünglichen Proteïnsubstanzen; sie sind weisse, amorphe, geruch- und fast geschmacklose, in jedem Verhältnisse in Wasser und verdünntem, nicht in 83procentigem Alkohol lösliche, sauer reagirende, leicht mit den Basen verbindbare Körper. Sie zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie nicht zur Coagulation oder Gelatination gebracht werden können und dass sie nur durch Sublimatlösung, sonst durch keine andern Metalloxydsalze gefällt werden. In ihrer chemischen Zusammensetzung stehen sie nach *Lehmann* zu den Proteïnkörpern in gleicher Beziehung wie die Cholalsäure zur Choloïdinsäure (vergl. S. 659), sie haben also noch dieselbe procentische Zusammensetzung.

Verbindungen der Proteïnkörper: Die Proteïnkörper sind im reinsten Zustande zwar völlig indifferent, aber dennoch nicht unfähig Verbindungen zu bilden. Sie vereinigen sich ebenso leicht mit Säuren als mit Basen, doch sind Verbindungen in genauen äquivalenten Verhältnissen nur sehr schwer zu erhalten (s. beim Albumin). Die Verbindungen der Proteïnkörper mit den Säuren, mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. s. w., zeichnen sich dadurch aus, dass sie alle in ganz reinem Wasser löslich sind, aus ihrer Lösung jedoch bei Zusatz von Salzen wieder gefällt werden. Die Verbindungen der Proteïnkörper mit den Alkalien, mit Kali und Natron, sind ebenfalls in Wasser leicht auflöslich, werden durch Säuren zersetzt und bei Zusatz von Salzen gewöhnlich gefällt. Sie reagiren gewöhnlich alkalisch, im reinen Zustande zuweilen auch neutral. Die Verbindungen der Proteïnkörper mit den schweren Metalloxyden sind meistentheils in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Interessant ist der Umstand, dass, wenn man eine gelöste Proteïnsubstanz zu der Lösung eines Metalloxydsalzes, z. B. zu schwefelsaurem Kupferoxyd setzt, das Salz vollständig und zwar in der Weise zersetzt wird, dass sich sowohl die Säure, als die Basis desselben mit dem Proteïnkörper vereinigen, so dass man also z. B. schwefelsaure Proteïnsubstanz und Kupferoxyd-Proteïnsubstanz zugleich erhält.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehen wir nun zu der speciellen Beschreibung der einzelnen Proteïnkörper über. Des Verständnisses wegen bemerke ich vorher noch, dass wir nur folgende drei Substanzen als Grundtypen hier hervorheben:

1. Albumin (enthält 1,3—1,7 Procent Schwefel).
2. Caseïn (enthält 0,8—1,2 „ Schwefel).
3. Fibrin (enthält 1,3—1,6 „ Schwefel).

Alle andern Verbindungen, welche gewöhnlich als selbstständige Proteïnkörper beschrieben werden, wollen wir den erwähnten vier Grundtypen in einem besondern Abschnitte „Modificationen" unterordnen. Als **„Modificationen des Albumins"** betrachten wir: Acidalbumin, Serumcaseïn, Albuminose, Paralbumin, Metalbumin, Biogen, Vitellin, Paravitellin, Globulin, Krystallin, Schleimstoff, Ptyalin, Spermatin, Pyin, Pepsin, Pflanzenalbumin, Emulsin und Myrosin. Als **„Modificationen des Caseïns"** betrachten wir: Legumin, Avenin, Kleber und Pollenin. Als **„Modificationen des Fibrins"** betrachten wir das Fleischfibrin und Pflanzenfibrin. Hiermit wollen wir jedoch durchaus nicht eine Identität der untergeordneten Substanzen mit ihren Grundtypen behaupten. Wir wollen nur den Ueberblick möglichst erleichtern und die ähnlichsten dieser so wenig bekannten Körper näher zusammenstellen.

1. Albumin, Eiweiss = $C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$ *(Lieberkühn).*

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Albumin wird von allen Proteïnkörpern am häufigsten in der Natur angetroffen, jedoch nie rein, sondern stets vermengt oder verbunden mit Salzen oder Alkalien, namentlich Natron oder andern Körpern. Im Pflanzenreiche ist es ein Hauptbestandtheil der Samen und des flüssigen Inhaltes jeder Pflanzenzelle. Im Thierreiche ist es der Hauptbestandtheil der Eier von Vögeln und Amphibien, des Blutes, Chylus, der Zellgewebsflüssigkeiten, der Amniosflüssigkeit, überhaupt aller der zur Ernährung dienenden Flüssigkeiten, nur in der Milch (s. d. unten) soll sich kein wirkliches Albumin finden. Der Eiter, mancher krankhafte Harn und viele andere krankhafte Flüssigkeiten enthalten auch sehr häufig bedeutende Mengen von Albumin.

Die Darstellung des reinen Albumins ist auf sehr verschiedene Weise versucht und empfohlen worden, doch ist es namentlich sehr schwer, beinahe unmöglich, alle unorganischen Bestandtheile vollständig zu entfernen. *Lieberkühn* empfiehlt aus Hühnereiweiss dargestelltes Albuminkali (s. dieses) vorsichtig durch Essigsäure zu zersetzen, wobei sich reines, ohne merklichen Rückstand verbrennendes Albumin

in weissen Flocken ausscheidet. Dasselbe erscheint nach dem Trocknen als eine blassgelbliche, durchscheinende, leicht zu einem weissen Pulver zerreibliche, geruch-, geschmack- und reactionslose Masse. *Panum* empfiehlt zur Darstellung des Albumins aus dem Serum des Blutes das klare Serum (s. unten Note über Blut beim Blutfarbstoffe) erst mit der 6—8fachen Menge von destillirtem Wasser zu verdünnen, dann so lange Essigsäure tropfenweise zuzusetzen, bis keine wolkige Trübung mehr entsteht und die von dem ausgeschiedenen Körper (siehe Serum-Caseïn) abfiltrirte Flüssigkeit zum Kochen zu erhitzen, wobei sich ein reines Albumin im coagulirten Zustande ausscheidet, als eine vollkommen glanzlose, krümliche, dem gerösteten Brode ähnliche Masse, welche beim Verbrennen 0,21 Procent Asche hinterlässt, die grösstentheils aus Eisen, wenig Chlor, Phosphorsäure und Kalk besteht. Will man aus dem Blutserum nach der Neutralisation mit Essigsäure das Albumin in der löslichen Form darstellen, so dampft man das Blutserum bei einer Temperatur von höchstens 50° am besten im luftleeren Raume ein, pulvert den Rückstand und extrahirt ihn in der Kälte mit Alkohol und Aether, oder man versetzt das Blutserum sogleich mit verdünntem Alkohol, wodurch das lösliche Albumin in Flocken ausgefällt wird. Geronnenes Eiweiss erhält man sehr rein, wenn man das Eiweiss der Hühner mit viel Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure versetzt, den Niederschlag erst mit verdünnter Salzsäure auswäscht, dann in reinem Wasser löst und die Lösung, welche Chlorwasserstoff-Albumin enthält, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch das Eiweiss gefällt wird; dasselbe wird getrocknet, gepulvert und mit kochendem Alkohol und Aether behandelt. Künstlich kann man nach *Liebig* Eiweiss erhalten, wenn man ausgewaschenen Blutfaserstoff mit Wasser übergossen, einige Tage in einem verschlossenen Gefässe in der Wärme stehen lässt. Der Faserstoff löst sich allmälig auf und in der Flüssigkeit befindet sich ein Körper, der wie Eiweiss beim Erhitzen coagulirt.

Die Eigenschaften des Albumins können sehr verschieden sein, je nachdem es mehr oder weniger rein ist oder je nachdem es sich in einer löslichen oder theilweise löslichen oder ganz unlöslichen Modification befindet. Das lösliche Albumin ist weiss und pulverförmig, lenkt in

seiner Lösung die Polarisationsebene eines Strahlenbüschels nach links ab und zwar ist der Grad der Ablenkung mit seiner Menge proportional, so dass man vorgeschlagen hat, dieses Verhalten zu benutzen, um in verschiedenen Flüssigkeiten die Menge desselben zu bestimmen. Durch Reiben wird es positiv electrisch; sein spec. Gew. ist = 1,26—1,3. Wird es mit reinem Wasser übergossen, so quillt es darin auf, ohne sich sehr zu lösen; dagegen ist es in Wasser, welchem man etwas Chlornatrium, Chlorkalium oder ein Alkalisalz zugesetzt hat, sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnten Alkohol unverändert, durch concentrirten Alkohol im geronnenen Zustande gefällt. Es ist in Alkohol und Aether ganz unauflöslich. Seine wässerige Lösung kann ohne Veränderung bis auf 50° erwärmt werden, besonders wenn sie verdünnt wird, wird sie aber auf 60° erhitzt, so trübt sie sich, gerinnt dann bei 63° und bei 75° scheidet sich alles Albumin im unlöslichen Zustande in weissen Flocken aus. (Hierdurch unterscheidet sich das reine Albumin ganz besonders von dem alkalihaltigen Albumin [s. unten], welches letztere in Wasser viel leichter löslich ist, zu einer Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erhitzen das Eiweiss nicht in Flocken, sondern als eine mehr gallertartige, durchscheinende Masse und nicht vollständig, sondern nur theilweise abscheidet.) Ist die Albuminlösung sehr verdünnt, so scheidet sich das Albumin oft erst bei 100° oder nach längerem Kochen ab. Auch Kreosot und Anilin, die meisten Mineralsäuren und die Alkalien verwandeln das lösliche Albumin in unlösliches. Bei den Alkalien erfolgt diese Umwandlung, ohne dass sich das Albumin ausscheidet. Wenn das lösliche Albumin in den unlöslichen Zustand übergeht, wobei es seine Eigenschaften mit Ausnahme der Löslichkeitsverhältnisse beibehält, so verliert es hierbei einen Theil seines Schwefels, der als Schwefelwasserstoff entweicht.

Das Albumin ist jedenfalls eines der wichtigsten Nahrungsmittel (s. Einleitung S. 686); es wird ausserdem zu verschiedenen Zwecken benutzt, besonders zur Darstellung von Porzellankitten (Eiweiss und Aetzkalk), zum Auftragen des Goldes auf das Leder, zum Appretiren u. s. w. Die Reactionen des Albumins siehe im analytischen Anhange.

Modificationen des Albumins: Kein Körper kann so leicht durch kleine Beimengungen mit andern Substanzen mit verschiedenen Eigenschaften erscheinen, als das Albumin und daher rühren die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften desselben; ausserdem finden sich in der Natur, sowohl in Pflanzen als in Thieren noch eine ziemliche Reihe von Substanzen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Albumin besitzen und die wir deshalb hier als Modificationen desselben kurz erwähnen wollen:

1. **Acidalbumin.** Schon bei den allgemeinen Betrachtungen über die Proteïnkörper (vergl. S. 684) fanden wir, dass dieselben aus ihren mit verschiedenen Salzen gesättigten Lösungen durch Zusatz von solchen Säuren (Essigsäure, gewöhnliche Phosphorsäure) ausgefällt werden, welche sonst nicht im Stande sind, sie aus ihren Lösungen in blossem Wasser niederzuschlagen. Die hierbei bewirkten Fällungen enthalten jedoch die betreffenden Proteïnkörper in einem etwas veränderten Zustande. — Fällt man eine mit Chlornatrium oder Salmiak versetzte Auflösung von Eier-Albumin durch Essigsäure oder Phosphorsäure, so ist der Niederschlag nach *Panum* Acidalbumin. Dieses ist weiss und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es in überschüssiger Säure und in Salzlösungen unauflöslich ist; dagegen löst es sich im frisch gefällten Zustande sehr leicht in Wasser und seine Lösung bleibt selbst beim Kochen klar; oft lässt es sich auch in kaltem und heissem Alkohol lösen. Lässt man das Acidalbumin jedoch an der Luft liegen, oder kocht man es mit Salzlösungen, so büsst es seine Löslichkeit in Wasser ein und verändert sich auf eine nicht näher bekannte Weise. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Chlorquecksilber (HgCl) gefällt.

2. **Serumcaseïn.** Das sogenannte Serumcaseïn ist von *Panum* neben wirklichem Albumin in dem Serum des Ochsenblutes gefunden worden und wird daraus erhalten, wenn man das Serum mit der 6—8fachen Menge von Wasser verdünnt und dann so lange tropfenweise mit Essigsäure versetzt, als noch eine wolkige Trübung bemerkbar wird. Der entstandene Niederschlag ist Serumcaseïn; er wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Serumcaseïn zeigt eine eigenthümliche vogelleimartige Beschaffenheit und hängt dem Papiere hartnäckig an. Wird es mit Alkohol übergossen, so zieht es sich schnell zu einer rissigen Masse zusammen, welche gut vom Papier getrennt werden kann und dann in Salzen und kalter Essigsäure unlöslich ist. Im frischen Zustande ist das Serumcaseïn in Essigsäure und Phosphorsäure leicht löslich, doch verliert es diese Löslichkeit bei längerem Liegen an der Luft; dagegen ist es auch im frischen Zustande ganz unlöslich in reinem Wasser und werden die darin suspendirten Flocken damit zum Kochen erhitzt, so coaguliren sie. In Alkalien und neutralen Alkalisalz-Solutionen ist das Serumcaseïn leicht löslich. Wird seine Lösung in Phosphorsäure mit Sublimatlösung versetzt, so entsteht unter keinen Umständen, selbst in der Siedhitze kein Niederschlag. Hierdurch unterscheidet sich das Serumcaseïn von allen andern eiweissartigen Körpern. Versetzt man die Lösung des Serumcaseïns mit neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd, so entstehen dicke weisse Niederschläge. Das

Serumcaseïn scheint seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen Albumin und Caseïn zu stehen.

3. **Albuminose.** Unter Albuminose verstehen *Mialhe* und *Pressat* das Product, in welches das Eiweiss in dem Magen, bevor es resorbirt werden kann, umgewandelt werde. Nach *Mialhe* und *Pressat* ist das reine Albumin stets unlöslich, weil es nicht durch Membranen gehen kann; es wird durch Hitze und Salpetersäure gefällt und ist in letzterer Säure unlöslich. Gelangt dieses normale physiologische Albumin in den Magen, so wird es durch Einwirkung des Magensaftes zunächst in das amorphe käseartige Albumin übergeführt, welches fähig ist, durch Membranen zu gehen, aber unfähig, assimilirt zu werden und welches durch Hitze und Salpetersäure nur unvollständig gefällt wird; auch ist der Niederschlag mit Salpetersäure im Ueberschusse der letzteren leicht auflöslich. Bei längerer Einwirkung des Magensaftes geht das käseartige Albumin in das letzte Umwandlungsproduct, in die Albuminose über; diese ist löslich, endosmotisch und assimilirbar; sie soll sich in allen thierischen Flüssigkeiten in geringer Menge finden. *Lehmann* betrachtet die Albuminose als **Eiweisspepton,** welches die Eigenschaften der Peptone überhaupt besitzt (s. S. 687) und nicht isomer mit dem Albumin, sondern von diesem ganz verschieden ist.

4. **Paralbumin** ist von *Scherer* in der Flüssigkeit von *Hydrops ovarii* aufgefunden worden. Diese Flüssigkeit ist viscid, schäumt stark, reagirt schwach alkalisch und lässt sich ziemlich leicht mit Wasser mischen. Wird sie im verdünnten Zustande mit wenig Essigsäure versetzt, so trübt sie sich milchig, lässt sich jedoch nicht wie die gewöhnliches Eiweiss enthaltenden Flüssigkeiten klar filtriren, sondern bleibt trüb und verstopft die Filter. Wird die Hydrops-Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, so fällt das Paralbumin als weisses Coagulum nieder. Dasselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass es, nachdem es durch Alkohol ausgefällt worden, wieder vollständig in Wasser löslich ist und dass seine mit etwas Essigsäure (durch welche es in der Kälte nicht gefällt wird) versetzte Lösung beim Erhitzen nur unvollständig coagulirt. Es enthält Schwefel und schliesst sich in seinen übrigen Verhältnissen ganz dem reinen Albumin an.

5. **Metalbumin** hat *Scherer* in einer durch *Paracentese* entleerten Flüssigkeit aufgefunden. Diese Flüssigkeit war zäh, dickflüssig, fast gallertartig, hyalithartig opalisirend, mit Wasser nur langsam mischbar und beim Schütteln stark schäumend. Wurde die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so trübte sie sich, wurde opalisirend wie gewöhnliches Eiweiss und bildete an den Gefässwandungen fest anhaftende Luftblasen. Nach Zusatz von etwas Essigsäure schied sich jedoch kein flockiges Coagulum aus, sondern die Flüssigkeit blieb trüb und liess sich nicht filtriren. Mit Alkohol gab die ursprüngliche Flüssigkeit ein faseriges zähes Gerinnsel, welches sich in reinem Wasser fast vollständig wieder auflöst und das Metalbumin ist. Dasselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass seine Lösung in Essigsäure durch Cyaneisenkalium nicht gefällt wird, sondern ganz klar bleibt, aber zugleich dickflüssig und gallertartig wird. Durch Säuren wird es gewöhnlich gallertartig gefällt.

6. **Biogen** nennt *Desor* den albuminähnlichen Körper, der in der Flüssigkeit, welche in den Eierstockeiern niederer Thiere den Dotter umgiebt, enthalten ist.

7. **Vitellin** wurde der eiweissartige Körper genannt, der sich besonders in dem Dotter des Hühnereis sowie der Eier anderer Vögel findet. Das Vitellin ist kaum von dem Albumin zu unterscheiden. Es soll ein Gemenge von Albumin und Caseïn sein und zeichnet sich dadurch aus, dass es beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung, ohne Zusatz von Essigsäure, sogleich zu Flocken und Klumpen coagulirt; auch wird seine Lösung durch Bleioxyd und Kupferoxydsalze nicht gefällt. Seine übrigen Eigenschaften sind ganz analog denen des Albumins. Es enthält nur etwas weniger Kohlenstoff, dagegen etwas mehr Sauerstoff als das letztere.

8. **Paravitellin** ist nach *Gobley* die eiweissartige Substanz der Karpfeneier *). Sie soll in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung ganz mit dem Vitellin übereinstimmen.

9. **Globulin.** Das Globulin findet sich an Natron gebunden in inniger Vereinigung mit dem Blutfarbstoffe (s. diesen) in den Blutkügelchen, so dass es nur schwer ganz von dem letzteren abgeschieden werden kann. Es besitzt ziemlich dieselbe Zusammensetzung wie das Eiweiss und enthält wie alle eiweissartigen Körper nur Schwefel, keinen unoxydirten Phosphor. Es quillt in Wasser auf und löst sich allmälig zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche von Alkohol gefällt wird, beim Erhitzen erst bei 73° opalisirend wird, sich bei 83° trübt und bei 93° coagulirt; auch Aether bringt es zum Coaguliren; kochender Alkohol löst es zum Theil auf. Die Lösung des Globulins wird weder durch Essigsäure, noch durch Ammoniak getrübt; sättigt man aber das mit Essigsäure versetzte Globulin durch Ammoniak, oder umgekehrt das mit Ammoniak versetzte durch Essigsäure, so fällt das Globulin aus. — Setzt man zu einer Globulinlösung wenig Essigsäure, so wird dieselbe etwas opalisirend und beim Erhitzen auf 50° milchig; bei Zusatz von mehr Essigsäure wird sie wieder klarer, aber erst bei Zusatz von sehr viel der Säure wird das Gerinnen des Globulins verhindert. Nach *Lecanu* ist das Globulin in siedendem 20grädigem Weingeist löslich und seine wässerige Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht getrübt.

10. **Krystallin.** Das Krystallin findet sich in der Krystalllinse des Auges an Natron gebunden in einem sehr concentrirten Zustande; es soll in allen Beziehungen mit dem Globulin identisch sein und zeichnet sich dadurch aus, dass es stets milchig coagulirt und dann sehr schwer filtrirt werden kann.

*) *Gobley* hat den Dotter des Hühnereis, sowie auch die Karpfeneier und Karpfenmilch untersucht und darin folgende Bestandtheile gefunden: Vitellin oder Paravitellin, Elain, Margarin, Cholesterin (das Vorhandensein des Cholesterins im Eidotter bezweifelt *Lehmann*), **Lecithin**, ein öliges, zähes, neutrales, phosphorhaltiges Fett, welches beim Behandeln mit Mineralsäuren oder Alkalien leicht zu Oleïnsäure, Margarinsäure und Glycerinphosphorsäure (s. S. 373) zerfällt, **Cerebrin**, ein weisses, weiches, neutrales, mit Wasser wie Stärke anschwellendes, stickstoffhaltiges Fett, ein eisenhaltiger rother Farbstoff, ein gelber Farbstoff, Milchsäure (?), Fleischextract (?) und die gewöhnlichen unorganischen Salze, besonders Chlornatrium und Chlorkalium und phosphorsaurer Kalk und Magnesia.

11. **Schleimstoff, Mucin.** Der sogenannte Schleimstoff wird als Hauptbestandtheil der verschiedenen thierischen Schleime betrachtet; doch fehlen uns über diesen Körper alle genauern Angaben. Nach *Scherer* soll er schwefelfrei sein, im Wasser theils löslich, theils unlöslich. In manchen Beziehungen scheint er einige Aehnlichkeit mit den Eiweisskörpern zu besitzen; doch können hierüber erst bessere Untersuchungen entscheiden.

12. **Ptyalin.** Das Ptyalin oder der **Speichelstoff** findet sich als Hauptbestandtheil an Alkalien gebunden in dem Speichel *). Werden dem Ptyalin die Alkalien entzogen, so wird es gallertartig und in Wasser nicht oder schwer auflöslich. Es soll viele Analogien mit dem Albumin besitzen, doch ist es zur Zeit noch wenig bekannt.

13. **Spermatin.** Diese Substanz ist in dem Sperma oder der Samenflüssigkeit neben den Samenthierchen, Spermatozoïden, aufgefunden worden. Sie gerinnt sogleich nach der Entleerung des Samens und ist wahrscheinlich nichts anderes als eine basische Verbindung von Albumin mit Natron.

14. **Pyin.** Das Pyin ist ein eiweissähnlicher Bestandtheil des Eiters; doch hat *Scherer* durch mehrere Analysen gezeigt, dass unter diesem Namen sehr verschiedene Substanzen verstanden werden und jede zuverlässige Angabe darüber fehlt uns zur Zeit noch.

15. **Pepsin.** Unter Pepsin versteht man die Verdauung bewirkende Substanz des Magensaftes, ein noch nicht im reinen Zustande abgeschiedener Stoff. Das Pepsin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es in kleiner Menge sehr grosse Quantitäten von Proteïnkörpern in Auflösung versetzt und dabei in die sogenannten Peptone umwandelt (s. S. 687). Diese Eigenschaft verliert das Pepsin beim Kochen seiner Lösung, sowie beim Uebergiessen mit Alkalien oder Säuren. Es ist wahrscheinlich stickstoff- und schwefelhaltig. Dem Pepsin verdankt der Magensaft **) seine metamorphosirende Eigenschaft.

16. **Pflanzeneiweiss, Pflanzenalbumin.** In den Pflanzen findet sich, wie wir schon oben erwähnt haben, Albumin in grosser Menge und zwar hauptsächlich im aufgelösten Zustande im Inhalte der Zellen. Dieses Albumin ist, so weit es bis jetzt bekannt ist, von dem Albumin des Eiweisses und Serum nicht zu unterscheiden. In vielen Pflanzensamen soll auch ein unlösliches Albumin ne-

*) Der wirkliche **Speichel** ist das Secret der verschiedenen Speicheldrüsen, eine im reinen Zustande farblose, wasserhelle, geruch- und geschmacklose, fadenziehende, mehr oder weniger stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche ausser Ptyalin besonders kohlensaure Salze der Alkalien, Chlorkalium, Chlornatrium, Capronsäure (?) u. s. w. und Spuren von Schwefelcyankalium (auf S. 68 Zeile 4 von unten steht unrichtiger Weise Schwefelcyanwasserstoff) enthält.

) Der **Magensaft ist die Flüssigkeit, welche sich im Magen ansammelt, wenn Speisen in denselben gelangen; er ist eine klare, dünne, kaum gefärbte, auch beim Kochen klar bleibende, stark sauer reagirende, salzig-säuerlich schmeckende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche höchstens 1,05—1,5 Procent feste Bestandtheile enthält, nämlich: Milchsäurehydrat, freie Salzsäure (?) in sehr seltenen Fällen, freie Buttersäure, Pepsin mit andern Proteïnkörpern gemengt oder verbunden, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, phosphorsaure Kalkerde.

ben Kleber und Amylum vorkommen, welches *Liebig* **Pflanzenfibrin** genannt hat.

17. **Diastase** (s. S. 573) und **Pektase** (s. S. 416) sind zwei eiweissähnliche Körper, von welchen wir schon an den citirten Stellen das Wenige, was über dieselben bekannt ist, mitgetheilt haben.

18. **Emulsin, Synaptas.** Das Emulsin findet sich besonders in den süssen und bittern Mandeln und ist der merkwürdige eiweissartige Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, das Amygdalin (s. dieses) in Gährung zu versetzen. Zu seiner Darstellung entfernt man zuerst aus süssen Mandeln das fette Oel und rührt dann den rückständigen Kuchen mehrmals mit dem mehrfachen Gewichte Wasser an, presst die erhaltene Flüssigkeit von dem Ungelösten ab und lässt sie etwa 12 Stunden in einem leicht bedeckten Gefässe stehen, wobei sie sich klärt, indem sich auf der Oberfläche ein rahmartiges Coagulum abscheidet, welches entfernt wird. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man erst Essigsäure, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und vermischt mit dem doppelten Volumen von 85procentigem Alkohol, wodurch das Emulsin gefällt wird. Es wird hierauf mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Emulsin ist eine weisse, leicht bröckelige Masse, welche jedoch beim Verbrennen noch 22—36 Procent Asche hinterlässt; es ist in Wasser langsam löslich, zersetzt grosse Mengen von Amygdalin zu Bittermandelöl und Blausäure, reagirt deutlich sauer und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser ohne zu coaguliren. Das Emulsin enthält bedeutend weniger Kohlenstoff und weniger Stickstoff als die Proteïnkörper, dagegen enthält es wie diese Schwefel. Weitere Untersuchungen müssen daher über das Wesen dieses interessanten Körpers noch mehr Licht verbreiten.

19. **Myrosin.** Das Myrosin findet sich hauptsächlich in dem schwarzen und weissen Senfe und ist das eigenthümliche Ferment, welches den schwarzen Senf so rasch in die Senföl-Gährung überführt. Es soll in seinen Eigenschaften ganz mit dem Emulsin übereinstimmen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Albumin erleidet alle Zersetzungen in der Art und Weise, wie wir sie im Allgemeinen bei den Proteïnkörpern (s. S. 675) beobachtet haben. Hier heben wir nur besonders hervor, dass es bei längerem Kochen mit Wasser an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff eine langsame Veränderung erleidet, wobei es sich zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöst, welche, wenn man sie eindampft und den Rückstand durch Ausziehen mit Alkohol reinigt, nach *Mulder* **Trioxyproteïn-Ammoniak** $= H^3N, \widehat{HO}, 2(C^{36}H^{25}N^4O^{13}) + 3HO$ als weisse, spröde und pulverisirbare, im feuchten Zustande zähe und klebrige, in Wasser leicht, in Aether und Alkohol unlösliche Substanz zurücklässt. Die Lösung des Trioxyproteïn-Ammoniaks wird durch die meisten Metalloxydsalze gefällt, und die Niederschläge sind Verbindungen des Metalloxydes mit Trioxyproteïn. Löst man das Trioxypoteïn-Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in sehr verdünnter Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak und dampft man die

Lösung, nachdem man sie erst mit Essigsäure neutralisirt hat, ein, so bleibt reines **Trioxyproteïn** $= C^{36}H^{25}N^{4}O^{13}$ nebst essigsaurem Kali, welches letztere durch Alkohol entfernt wird, zurück.

Verbindungen: Das Albumin kann sowohl mit Säuren als mit Basen Verbindungen bilden. Besonders wichtig sind aber seine Verbindungen mit den Alkalien, da solche schon in der Natur angetroffen werden. Dampft man nach *Lieberkühn* mit Wasser zerriebenes und filtrirtes Eiweiss aus Eiern bei 40° C. wieder vorsichtig bis zu seiner frühern Consistenz ein, versetzt es dann mit concentrirter Kalilauge, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, gelblichen, sehr elastischen Masse. Wird diese in kleine Stücke zerschnitten und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende keine alkalische Reaction mehr besitzt, wobei jedoch der Zutritt der Luft vermieden werden muss, so bleibt endlich reines **Albumin-Kali** $= KO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$ zurück. Dieses ist in Wasser und Alkohol in der Siedhitze leicht und ohne Zersetzung auflöslich und seine Lösungen reagiren ganz neutral. Lässt man das feuchte Albumin-Kali aber bei Zutritt der Luft trocknen, so verändert es sich und ist dann nicht mehr in Wasser und Alkohol löslich. Aus seinen Lösungen fällen Essigsäure oder Phosphorsäure reines Albumin (s. S. 689). Auf ganz analoge Weise lässt sich auch **Albumin-Natron** darstellen und beide Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich ganz analog dem in der Krystalllinse des Auges vorkommenden Krystallin (s. S. 694) und dem in der Milch vorkommenden löslichen Caseïn (s. dieses) verhalten. Dampft man die Lösungen des Albumin-Kalis oder Albumin-Natrons bei 100° ein, so zerfallen sie fortwährend unter Ausscheidung unlöslicher Häute von coagulirtem Albumin (ebenso verhält sich das Caseïn der Milch, siehe dieses) und der Rückstand ist dann fast ganz unlöslich in Wasser. Setzt man zu der Lösung des Albumin-Kalis schwefelsaures Kupferoxyd, so fällt **Albumin-Kupferoxyd** $= CuO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$, eine nach dem Trocknen grüne, spröde, in Wasser und Säuren nicht, in Ammoniak leicht lösliche Verbindung. Auf analoge Weise erhielt *Lieberkühn* das **Albumin-Zinkoxyd** $= ZnO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, das **Albumin-Silberoxyd** $= AgO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22} + HO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$, die **Albumin-Baryterde** $= BaO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22} + HO, C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$.

Das Albumin scheint sich auch mit den Alkalien zu Verbindungen vereinigen zu können, welche schwach alkalisch reagiren, sich leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung eine Zersetzung in der Weise erleiden, dass sich eine Gallerte oder bei verdünnter Lösung eine milchig trübe Flüssigkeit bildet, während zugleich die alkalische Reaction viel deutlicher hervortritt. Oft hat man auch Verbindungen des Albumin mit den Alkalien, welche beim Kochen Blasen bilden, die hartnäckig an den Gefässwandungen hängen bleiben. Aus allen diesen Verhältnissen geht hervor, dass das Albumin mit den Alkalien theils ganz neutrale, theils alkalische Verbindungen bilden kann, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass sie sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen verschieden verhalten, indem die neutralen Verbindungen bloss Häute auf der Oberfläche ausscheiden, während die alkalischen Verbindungen, sogenannten Albuminate, zu gallertartigen dicken Massen erstarren, aus welchen erst nach Zusatz von Essigsäure wirkliches Albumin in Flocken ausfällt.

Das Verhalten des Albumins zu den Säuren ist das der übrigen Proteïnkörper (vergl. S. 688); es kann sich mit Schwefelsäure wahrscheinlich in verschiedenen Verhältnissen vereinigen und die Verbindungen sind in reinem Wasser löslich. Auch mit Chlorwasserstoff kann es mehrere in Wasser lösliche Verbindungen bilden. Seine Verbindung mit Gerbsäure ist in Wasser unlöslich.

2. Caseïn, Käsestoff =? (nach *Liebig* ungefähr $= C^{288}H^{228}N^{36}S^{2}O^{90}$).

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das wirkliche Caseïn ist mit Gewissheit bis jetzt nur in der Milch *) der Säugethiere aufge-

*) Die **Milch** ist das Secret der Milchdrüsen oder Blutdrüsen der Menschen und Säugethiere. Sie ist das unentbehrliche Nahrungsmittel für die Neugeborenen. Im frischen Zustande ist sie gewöhnlich weiss oder bläulich weiss, selten gelblich gefärbt, geruchlos, von angenehmem süsslichem oft etwas aromatischem Geschmacke, schwach alkalischer Reaction und einem spec. Gew. = 1,018—1,045. Im Durchschnitte enthält sie ungefähr 87—90 Procent Wasser. — Die Bestandtheile der normalen Milch sind: Caseïn, verschiedene Fette, namentlich Oleïn, Margarin (Stearin und Palmitin), Butyrin, Capronin u. s. w., Milchzucker, Extractivstoffe (?), freie Kohlensäure und viele Salze, besonders Chlornatrium, Chlorkalium, kohlensaures Alkali, phosphorsaures Kali, Natron, Kalkerde und Magnesia; an Caseïn gebun-

funden worden. Alle übrigen Angaben, welchen zufolge es auch im Blute und andern thierischen Flüssigkeiten vorkommen soll, beruhen wenigstens sehr wahrscheinlich auf Irr-

denes Kali und Natron und Spuren von Eisenoxyd. Besonders bemerkenswerth ist, dass sich das Fett der Milch in microscopisch kleinen Kügelchen, den sogenannten Milchkügelchen, emulsionsartig vertheilt findet und dass es aus der Milch durch Aether nicht ausgezogen werden kann; ein Verhalten, das man dadurch zu erklären sucht, dass man annimmt, die Milchkügelchen bestehen aus Fett, welches von einer äusserst zarten Membran von unlöslichem Caseïn oder einem analogen Körper eingeschlossen ist. Setzt man daher zu der Milch etwas Kalilauge, um diese Caseïn-Membranen aufzulösen, so tritt in der That das Fett frei heraus und lässt sich dann vollständig durch Aether ausziehen. Hierdurch wird auch begreiflich, warum sich die kleinen Fettkügelchen nicht zu grösseren Fetttropfen vereinigen können. Nach *Henle* kann man die Membranen unter dem Microscope erkennen, wenn man die Milch mit etwas Essigsäure versetzt. — Als abnorme Bestandtheile der Milch sind hervorzuheben: Milchsäure, Buttersäure (?), Albumin, saure phosphorsaure Alkalien, Blutfarbstoff und Blutfibrin.

Lässt man die Milch ruhig stehen, so scheiden sich auf der Oberfläche derselben die meisten Fettkügelchen als intensiv weisse, dickliche Schichte aus, welche leicht von der unterstehenden dünneren fettarmen Flüssigkeit befreit werden kann und unter dem Namen **Rahm** allgemein bekannt ist; die von dem Rahm getrennte Flüssigkeit ist die **abgerahmte Milch.** — Wird die frische Milch anhaltend geschlagen, so werden die Milchkügelchen dadurch zerstört und das Fett derselben vereinigt sich nebst einem Theile Caseïn zu der bekannten **Butter;** die von der Butter getrennte Flüssigkeit enthält hauptsächlich Milchzucker, nur noch wenig Fett und ungefähr die Hälfte des ursprünglich in der Milch vorhanden gewesenen Caseïns; sie wird **Buttermilch** genannt. Zum Buttern hat man besondere Einrichtungen, sogenannte Butterfässer, und die beste Temperatur dazu sind 12—15°. — Lässt man die Milch in warmer Luft stehen, so wird sie sehr häufig sauer. Das Sauerwerden der Milch beruht darauf, dass ein kleiner Theil von dem zuerst in Zersetzung übergehenden Caseïn als Ferment auf den Milchzucker einwirkt und diesen allmälig in Milchsäure umwandelt, welche dem Caseïn das Alkali entzieht. Im Anfang bleibt hierbei die Milch noch klar; wird sie aber nur gelinde erwärmt, so coagulirt das von seinem Alkali getrennte Caseïn und fällt in dicken käsigen Flocken nieder. Bleibt die saure Milch länger stehen, so scheidet sich, indem sich durch fortdauernde Gährung derselben die Menge der Milchsäure vermehrt, das Caseïn schon in der Kälte ab. Durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron kann das Sauerwerden der Mich verhindert oder verzögert werden. Oftmals scheidet sich bei der Zersetzung der Milch das Caseïn als fadenziehende Masse aus; man nennt dieses das Langwerden der Milch. Die sauer gewordene sogenannte dicke Milch wird unter dem Namen **saure Molken** häufig genossen und zur Bereitung des Käses benutzt. Bringt man Milch mit der Schleimhaut des vierten Kälbermagens, dem sogenannten **Lab,** in Berührung, so fällt in kurzer Zeit das Caseïn nebst dem meisten noch vorhanden gewesenen Fette zu Boden, selbst wenn die Milch alkalisch reagirte. Hierauf beruht die Darstellung des **Käses.** Ueber die Einwirkung des Labs ist man noch im Zweifel; es wirkt gleich einem Fermente und zwar am schnellsten bei 35—40°. Ein Quadratzoll Kälbermagen soll 46 Maass Milch zum Coaguliren bringen. Wendet man zur Käsebereitung frische Milch an, so erhält man die fetten Käse, wendet man abgerahmte Milch an, so scheiden sich magere Käse aus. Die von dem Käse getrennte Flüssigkeit enthält nun hauptsächlich den Milchzucker und wird als **süsse Molken** zur Darstellung des letzteren benutzt (s. S. 381). Bemerkenswerth ist, dass das durch Lab ausgeschiedene Caseïn die meisten in der Milch vorhanden gewesenen phosphorsauren Salze enthält, daher beim Verbrennen verhältnissmässig sehr viel Asche hinterlässt. — Wird die Milch aufgekocht, so bedeckt sie sich mit einer Haut von geronnenem Caseïn und steigt leicht über; wird die Haut entfernt, so bildet sich eine neue u. s. w. Diese Hautbildung der Milch beruht darauf, dass sich das in derselben gelöst vorkommende Caseïn-Natron allmälig zersetzt, wobei sich das Caseïn als Haut auf der Oberfläche ausscheidet. Diese Zersetzung soll jedoch nur beim Kochen der Milch bei Luftzutritt stattfinden.

Diejenige Milch, welche unmittelbar nach der Geburt abgesondert wird, ist gewöhnlich trübe wie Seifenwasser, schleimig, gelblich gefärbt, reicher an festen Bestandtheilen als die eigentliche Milch, von deutlich alkalischer Reaction, doch sehr geneigt in Gährung überzugehen. Man nennt sie **Colostrum.**

thümern, herbeigeführt durch die grosse Aehnlichkeit, welche das von *Lieberkühn* untersuchte Albumin-Alkali (s. S. 697) mit dem Caseïn-Alkali besitzt. Eine Aehnlichkeit, welche so gross ist, dass man schon von verschiedenen Seiten Zweifel gegen die wirkliche Selbstständigkeit des Caseïns überhaupt ausgesprochen und das Caseïn nur als eine Modification des Albumins bezeichnet hat. Jedenfalls sind die Kenntnisse über das Caseïn noch sehr mangelhaft, indem es durch die Untersuchungen verschiedener Chemiker wahrscheinlich geworden ist, dass der in der Milch vorkommende und Caseïn genannte Proteïnkörper ein Gemenge von zwei oder drei von einander verschiedenen Substanzen sein kann. Ueberhaupt sind über das Caseïn schon die widersprechendsten Resultate erlangt und die verschiedensten Meinungen ausgesprochen worden. Auch hier müssen wir von der Zukunft das Wahre erwarten.

Je nachdem man das Caseïn aus der Milch darstellt, erhält man es in einem löslichen oder in einem unlöslichen Zustande. Das lösliche Caseïn erhält man durch vorsichtiges Abdampfen von abgerahmter Milch, Ausziehen des Rückstandes mit Aether, Wiederauflösen des nach dem Behandeln mit Aether bleibenden Rückstandes in Wasser und fällen der Lösung mit Alkohol. Der Niederschlag wird dann mit Alkohol gut ausgewaschen. Oder man erwärmt abgerahmte Milch mit Essigsäure, weicht den Niederschlag in Wasser auf, presst mit Wasser mehrmals aus, kocht mit siedendem Alkohol aus und trocknet bei 130°, wobei das unlösliche Caseïn zurückbleibt. Oder man stellt sich durch Fällen von abgerahmter Milch mit Salzsäure zuerst Chlorwasserstoff-Caseïn dar, löst dieses in reinem Wasser, fällt es durch Zusatz von Aether aus, löst es wieder in Wasser und versetzt die Lösung mit etwas kohlensaurem Natron (ein Ueberschuss ist zu vermeiden, da sich sonst das Caseïn wieder auflöst), wodurch ein sehr reines Caseïn niederfällt.

Die Eigenschaften des Caseïns werden sehr verschieden angegeben und es herrscht hierbei viel Verwirrung. Was man gewöhnlich als lösliches Caseïn bezeichnet, ist, wie aus den neuesten Untersuchungen hervorgeht eine Verbindung von Caseïn mit Alkali (s. Verbindungen des Caseïns). Versetzt man die Lösungen des Caseïn-Natrons in der Kälte mit Essigsäure oder Milchsäure, so entsteht sogleich ein dicker Niederschlag von reinem Caseïn. Das reine Caseïn ist in

Wasser kaum, in Alkohol nicht löslich. In Auflösungen von Salmiak, Salpeter, phosphorsaurem oder kohlensaurem Alkali u. s. w., sowie in verdünnten Minerallösungen ist es mehr oder weniger leicht löslich. Diese Lösungen gerinnen beim Kochen nicht, sondern scheiden nur auf der Oberfläche eine Haut aus. Werden seine sauren Lösungen mit Alkalien neutralisirt, so fällt das Caseïn wieder nieder. In Essigsäure ist das Caseïn übrigens sehr schwer löslich und wird aus der Lösung durch Cyaneisenkalium gefällt. Das durch Lab gefällte Caseïn zeigt etwas andere Eigenschaften als das durch Essigsäure oder Milchsäure aus der Milch gefällte. Es ist nämlich ersteres in kohlensauren Alkalien nicht oder nur nach anhaltendem Kochen löslich, was darauf beruht, dass es die ganze in der Milch vorhandene Menge der phosphorsauren Salze, namentlich der phosphorsauren Kalkerde und Magnesia enthält. Nach dem Trocknen wird es hart, gelblich und durchscheinend, schwillt in Wasser nur auf, löst sich aber weder in diesem noch in Alkohol. Beim Erhitzen wird es zäh und lässt sich zu Faden ziehen. Durch Säuren können ihm die phosphorsauren Salze entzogen werden. Das Caseïn enthält nach den jetzt vorhandenen Analysen weniger Schwefel als das Albumin, doch wie dieses keinen Phosphor in unoxydirtem Zustande. Alle Versuche mit Caseïn sind aber nach *Lieberkühn* deshalb unzuverlässig, weil sie mit einem Gemenge von drei in der Milch vorkommenden Formen mit Caseïn-Alkali, mit einer beim Erhitzen gerinnenden und mit einer durch Filtration vom Serum trennbaren Substanz zugleich ausgeführt sein sollen.

Modificationen des Caseïns: Wie schon aus den eben mitgetheilten Eigenschaften des Caseïns deutlich hervorgeht, besteht das Caseïn ebenso in verschiedenen Modificationen wie das Albumin. Diese werden aber bloss vermuthet; sie sind nicht bekannt. Hier wollen wir nur kurz einige Substanzen anreihen, die sich im Pflanzenreiche finden und in ihren Eigenschaften dem Caseïn am nächsten stehen.

1. **Legumin, Pflanzencaseïn.** Das Legumin findet sich besonders in den Samen der verschiedenen Hülsenfrüchte, so in den Bohnen, Erbsen u. s. w.; doch kommt es auch in bedeutender Menge neben Emulsin in den süssen Mandeln und überhaupt in vielen Samen vor. Das Legumin ist noch so gut wie ganz unbekannt und die verschiedenen Resultate der Chemiker, welche sich mit der Untersuchung darüber beschäftigten, lassen uns unmöglich zu einem sicheren Ausspruch über dasselbe gelangen. Zu seiner Darstellung lässt man das Mehl der dazu zu verwendenden Samen 24 Stunden

mit Wasser stehen, filtrirt die erhaltene Flüssigkeit durch Leinwand, fällt aus derselben durch Schwefelsäure unreines Legumin, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, löst ihn in Ammoniak, fällt wieder durch Essigsäure und reinigt den Niederschlag durch Digestion mit Alkohol und Aether. Das auf diese Weise dargestellte Legumin gleicht im trockenen Zustande dem Caseïn; frisch gefällt erscheint es als weisser, flockiger, etwas perlmutterartig schillernder Körper. Es ist in kaltem Wasser löslich und beim Erhitzen gerinnt seine Lösung (doch stimmen hierin nicht alle Chemiker überein). Durch Essigsäure und Phosphorsäure wird es schon in der Kälte gefällt, dagegen ist es in Essigsäure ganz unlöslich. In Ammoniak, Kali und Natron ist es leicht auflöslich; in Alkohol und Aether löst es sich nicht. Das Legumin zersetzt sich wie das Caseïn sehr leicht und wirkt als gährungserregendes Ferment auf Zucker. Das Legumin ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es sich mit kohlensaurem Kalk zu einer harten unlöslichen Verbindung vereinigt. *Mulder* nimmt an, dass das Legumin ausser Schwefel eine bedeutende Menge von unoxydirtem Phosphor als Phosphamid enthalte. Alle die hier mitgetheilten Angaben über das Legumin können wir jedoch nicht als ausgemachte Thatsachen betrachten.

2. **Avenin** hat *Johnston* eine in Wasser lösliche, dem Legumin ähnliche Proteïnsubstanz des Hafers genannt, welche aus ihrer Lösung durch verdünnte Essigsäure oder Salzsäure nicht sogleich, sondern erst nach längerem Stehen allmälig gefällt wird.

3. **Kleber, Pflanzenleim, Gluten, Gliadin.** Der Kleber findet sich neben Pflanzenalbumin besonders in den Samen der Getreidearten zugleich mit Stärke. Er kann erhalten werden, wenn man das Getreidemehl in porösen Säcken unter Wasser knetet, wobei die Stärke durch die Poren der Säcke geht (s. S. 405), während eine klebrige Masse in den Säcken zurückbleibt. Diese besteht aus Albumin und Pflanzenleim, sie ist sehr zähe und elastisch, geruch- und geschmacklos. Um daraus den Pflanzenleim reiner zu erhalten, wird sie mit Alkohol ausgekocht, welcher nur den Pflanzenleim, nicht das Albumin auflöst, die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und hingestellt, wobei der Kleber ausfällt. Der Kleber ist im trockenen Zustande gelblich, durchscheinend, hornartig, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol ziemlich löslich. Beim Behandeln mit kaltem Weingeist soll nur ein Theil gelöst bleiben und ein schleimiger Stoff ausgeschieden werden. Im frischen Zustande ist der Kleber zähe und elastisch. In Essigsäure ist er nur theilweise löslich.

4. **Pollenin** hat man die stickstoffhaltige Substanz genannt, welche besonders in dem Samen der *Lycopodien* vorkommt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Zersetzungen des Caseïns sind die oben S. 675 im Allgemeinen von den Proteïnkörpern mitgetheilten.

Verbindungen: Gleich den Proteïnkörpern im Allgemeinen (vergl. S. 688) kann sich das Caseïn mit Säuren und Basen vereinigen. Von grösster Wichtigkeit sind seine Verbindungen mit den Alkalien, da sich das **Caseïn-Natron**

schon fertig gebildet in der Milch findet und aus derselben rein erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung von frischer Milch durch Aether ausfällt; dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, wird durch die meisten Metalloxydsalze gefällt, scheidet beim Eindampfen Häute von Caseïn auf der Oberfläche aus, verhält sich überhaupt ganz analog den Verbindungen des Albumins mit den Alkalien (s. S. 697).

In dem Verhalten zu den Säuren kommt das Caseïn ganz mit dem Albumin überein. Seine Verbindung mit Schwefelsäure ist weiss, reagirt stark sauer und ist in reinem Wasser löslich. Auch mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Albumin wahrscheinlich zu mehreren Verbindungen, von welchen eine in Wasser unlöslich, die andere in Wasser und Alkohol löslich ist. Bemerkenswerth ist hierbei, dass das durch Säuren ausgefällte und dann gewöhnlich säurehaltige Caseïn viel schwieriger in wirkliche Fäulniss übergeht als das durch Basen gefällte, welches sehr bald anfängt zu faulen.

3. Fibrin, Thierischer Faserstoff = ?

Nach *Liebig* ist Fleischfibrin ungefähr = $C^{216}H^{169}N^{27}S^{2}O^{68}$
Blutfibrin „ = $C^{298}H^{228}N^{40}S^{2}O^{92}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Unter dem Namen Fibrin hat man besonders früher eine Zahl von sehr verschiedenen, besonders im Thierreiche vorkommenden, gewöhnlich gemengten Substanzen zusammengeworfen. Die Untersuchungen der neuesten Zeit haben uns zwar durchaus noch nicht mit einem chemisch reinen Fibrin bekannt gemacht; durch dieselben sind wir aber doch zu der Ueberzeugung gelangt, dass wirkliches Fibrin hauptsächlich nur ein Bestandtheil des Blutes, Chylus und der Lymphe ist (über Blut, Chylus und Lymphe, siehe die Anmerkung zum Blutfarbstoff) und dass das sogenannte Fleischfibrin sich wesentlich vom Blutfibrin unterscheidet. (über das Fleischfibrin, siehe bei den Modificationen des Fibrins). Die Mittheilungen, welche wir daher hier über das Fibrin folgen lassen, betreffen nur das **Blutfibrin**.

Je nachdem man das Blutfibrin in gelöster oder ungelöster Modification gewinnen will, schlägt man zu seiner Darstellung verschiedene Wege ein. In der gelösten

Form kann man das Fibrin nicht rein, sondern nur mit Albumin gemengt erhalten; wenn man nach *Joh. Müller* Froschblut in eine Lösung von 1 Thl. Zucker in 200 Thln. Wasser fliessen lässt und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, wobei die beim Frosche verhältnissmässig grossen Blutkügelchen auf dem Filter zurückbleiben. Coagulirtes Fibrin kann entweder erhalten werden, wenn man frisches Blut nach *Melsens* nach allen Richtungen hin schlägt, wobei sich das Fibrin auf die Ruthe, mit welcher es geschlagen worden, absetzt; es wird dann sorgfältig abgewaschen, von allen stark gerötheten und zu Klumpen vereinigten Theilen befreit, zuerst mit farblosem Serum ausgesüsst, hierauf wiederholt mit Wasser ausgewaschen und stark ausgepresst, wobei man die dickeren Fasern zerreisst und die gefärbter bleibenden entfernt. Das so gewonnene Fibrin ist nun gelblich weiss, es wird nun noch Tage lang mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen, dem man ein paar Tropfen Essigsäure zusetzt und hierbei zuletzt blendend weiss und durchscheinend erhalten. Oder man lässt das Blut gerinnen, schneidet den Blutkuchen in kleine Stücke und wäscht diese so lange mit kaltem Wasser aus, bis sie ganz weiss geworden sind, wobei das Fibrin ziemlich rein zurückbleibt.

Die Eigenschaften des Fibrins sind verschieden, je nach den Zuständen desselben. Das mit Albumin vermengte, in Lösung befindliche Fibrin wird durch Essigsäure und Ammoniak nicht, dagegen durch concentrirte Kalilauge zum Gerinnen gebracht. Aether bringt es augenblicklich zum Coaguliren, dagegen verhindern oder verlangsamen die Lösungen der meisten Alkalisalze die Ausscheidung desselben aus seinen Lösungen. Lässt man frisches Blut nur kurze Zeit stehen, so scheidet es sich bekanntlich, indem es erst dick und gallertartig wird (s. unten Blut), allmälig in zwei scharf begrenzte Theile in den schweren Blutkuchen, welcher das coagulirte Fibrin nebst den Blutkügelchen und in das Blutserum, eine auf dem Blutkuchen schwimmende, fast farblose, schleimige Flüssigkeit, welche hauptsächlich das Albumin und die Salze des Blutes enthält. Behandelt man nun den Blutkuchen mit Wasser, so werden die Blutkügelchen ausgewaschen, während das Fibrin zurückbleibt. Dieses Fibrin nennt man gewöhnlich spontan geronnenes Fibrin, da es sich freiwillig durch Umstände, welche uns unbekannt sind, aus dem

Blute abgeschieden hat und nun nicht mehr löslich ist. Man kennt auch die Ursachen nicht, durch welche das Fibrin im Blute, Chylus und der Lymphe im gelösten Zustande erhalten wird, und so lange wir diese nicht kennen, sind wir natürlich auch nicht im Stande zu erklären, warum sich das Fibrin aus dem Blute, Chylus und der Lymphe so schnell und freiwillig im coagulirten Zustande ausscheidet, sobald diese Flüssigkeiten dem Organismus entzogen werden. Das bei der freiwilligen Coagulation des Blutes erhaltene und gut gewaschene, sogenannte spontan geronnene Fibrin stellt im feuchten Zustande eine undurchsichtige, weisse oder gelblich weisse, faserige oder, nach dem *Melsen*'schen Verfahren dargestellt, eine blendend weisse Masse dar. Beim Trocknen zieht es sich zusammen, wird hart und spröde, es ist geruch- und geschmacklos, indifferent, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Essigsäure und Alkalien. Früher hob man besonders hervor, dass das Fibrin sich auch in den Lösungen von Alkalisalzen, besonders in Salpeterwasser auflösen könne; dieses findet nach *Lehmann* nur dann statt, wenn man das Fibrin längere Zeit in solchen Lösungen liegen lässt und das Gemenge auf 30—40° erwärmt; doch wird hierbei das Fibrin nicht unverändert aufgenommen, sondern in eine eiweissähnliche Substanz, welche beim Erhitzen gerinnt und aus ihren Lösungen selbst durch wenig Essigsäure gefällt wird, übergeführt.

Bringt man das geronnene Fibrin einige Minuten in kochendes Wasser, so verwandelt es sich in das sogenannte gekochte Fibrin; es besitzt nun alle Eigenschaften des geronnenen Albumins, löst sich nicht mehr in Salpeterwasser auf und kann sich mit Säuren und Alkalien ganz wie das Albumin vereinigen. Auch sein Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd ist das des Albumins (s. S. 691).

Das Fibrin enthält nicht oxydirten Schwefel und gewöhnlich auch phosphorsaure Kalkerde, dagegen keinen nicht oxydirten Phosphor. Besonders wichtig zur Charakterisirung des Blutfibrins ist das Verhalten desselben zu verdünnter Salzsäure. Dasselbe quillt nämlich in Wasser, welches $^1/_{10}$ Procent Salzsäure enthält, bald zu einer gallertartigen Masse auf, schrumpft auf Zusatz stärkerer Säure wieder zusammen, quillt aber in reinem Wasser wieder auf, ohne dass sich eine be-

merkliche Menge davon auflöst. Nach *Liebig* ist es übrigens unmöglich, ganz eisenfreies Blutfibrin darzustellen.

Modificationen des Fibrins: Schon bei den eben mitgetheilten Eigenschaften des Fibrins haben wir gesehn, wie ausserordentlich leicht dieser Körper zu Umwandlungen geneigt ist und wir haben das gelöste, das spontan geronnene und das gekochte Fibrin kennen gelernt. Wir finden nun im thierischen Körper noch Substanzen, welche sich allenfalls als Modificationen des Fibrins betrachten lassen und von diesen ist besonders hervorzuheben das

Fleischfibrin, Muskelfibrin, Syntonin: Das sogenannte Fleischfibrin ist der Hauptbestandtheil der Fasern des Fleisches, der sogenannten Muskelfasern *). Es kann aus diesen im reinen Zustande auf folgende Weise dargestellt werden. Die mechanisch gereinigten, zerkleinerten, quergestreiften oder glatten Muskelbündel werden erst zerkleinert, mit Wasser vollkommen ausgelaugt und

*) Das sogenannte **Fleisch** oder die **Muskeln** der Thiere bestehen aus festen, organisirten Theilen, welche aber von einer eigenthümlichen, vom Blute ganz verschiedenen Flüssigkeit, der Fleischflüssigkeit (über Fleischflüssigkeit s. unten die Anmerkung beim Kreatin) durchtränkt und umspült sind. Die organisirten Theile der Muskeln, über welche wir hier einige kurze Mittheilungen machen wollen, werden gewöhnlich Muskelfasern genannt. Man unterscheidet 1) **quergestreifte** oder **animalische Muskelfasern.** Diese bilden zusammen die grossen oder sogenannten willkürlichen Muskeln. Sie erscheinen unter dem Microscope als eine Masse von durch Bindegewebe zusammengehaltenen, ausserordentlich feinen, deutlich quergestreiften, rundlichen, unregelmässig plattgedrückten, einzelnen Cylindern oder Strängen, welche selbst wieder aus dicht aneinander liegenden, fast perlschnurförmigen Fäden oder Fibrillen bestehen, die von einer glatten, structurlosen Haut, dem **Sarkolemma,** umgeben sind. Zwischen den Fibrillen und dem Sarkolemma sind besonders beim Behandeln der Muskelbündel mit Essigsäure oder Salzsäure eine Art von Kernen sichtbar. Was nun die chemische Zusammensetzung der organisirten Muskeltheile betrifft, so bestehen die Muskelfibrillen grösstentheils aus dem sogenannten Fleischfibrin, welches den Muskeln leicht durch verdünnte Salzsäure, worin es sich auflöst, entzogen werden kann. Interessant ist hierbei, dass die Muskelfibrillen, welche als die Grundsubstanz der Muskeln betrachtet werden müssen, bei verschiedenen Thieren in verschiedener Quantität vorkommen. *Liebig* hat gezeigt, dass Wasser, welches $\frac{1}{10}$ Procent Salzsäure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur das Fleisch vom Ochsen und Huhn fast ganz, das Hammelfleisch etwas weniger, das Kalbfleisch nicht ganz zur Hälfte auflöst, wobei das ungelöst bleibende gallertartig, elastisch und weiss ist. Hieraus geht hervor, dass das Kalbfleisch weniger Muskelfibrillen, d. h. Fleischfibrin, dagegen viel mehr Sarkolemma und Bindegewebe enthält als das Ochsenfleisch; — die chemische Natur der Sarkolemmen ist noch nicht ermittelt, doch scheint die Substanz derselben mit dem Fleischfibrin viele Aehnlichkeit zu haben; nur ist sie in Alkalien und besonders auch in Essigsäure und Salzsäure viel schwieriger löslich; — das Bindegewebe, welches die Sarkolemmen zusammenhält, ist eine leimgebende Substanz; — die Kerne endlich, welche man gewöhnlich beobachtet, scheinen grösstentheils aus Fett zu bestehen. 2) **Contractile, glatte** oder **organische Muskelfasern.** Diese bilden zusammen die meistens kleinen oder sogenannten unwillkürlichen Muskeln, so die Muskeln im Darmkanale, im Magen, am untern Theile des Oesophagus, der Brustwarze, Harnblase, Vagina u. s. w. Sie erscheinen unter dem Microscope gewöhnlich als lange, spindelförmige, schmale, fein auslaufende Fasern, welche sich mit ihren Enden seitlich zu kleinen Bündeln zusammenlegen. Zuweilen zeigen sie auch die Form von kleinen keulenförmigen oder in die Länge gezogenen viereckigen Plättchen, welche oft gefranste Ränder besitzen. Werden sie mit Essigsäure befeuchtet, so lassen sich in den Fasern deutlich cylindrische oder stäbchenförmige homogene Kerne entdecken. Ein Sarkolemma besitzen die glatten Muskeln nicht. Der Hauptbestandtheil der glatten Muskelfasern ist das Fleischfibrin, von *Lehmann* Syntonin genannt. Dieses ist ganz identisch mit dem Fleischfibrin der quergestreiften Muskelfasern. (Die weitere Zusammensetzung des Fleisches s. bei Fleischflüssigkeit.)

dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, welches $^1/_{10}$—1 Procent Salzsäure enthält, übergossen. In kurzer Zeit löst sich das Fleischfibrin auf und neutralisirt man die von dem Ungelösten abgegossene Flüssigkeit vorsichtig mit einem Alkali, so scheidet es sich erst als opalisirende Gallerte aus, welche die ganze Flüssigkeit zitternd macht; nach einiger Zeit aber fällt es in halbdurchscheinenden weissen Flocken zu Boden, welche im feuchten Zustande auf dem Filter eine zusammenhängende, etwas elastische, schneeweisse Masse bilden, die beim Trocknen zusammenschrumpft.

Das auf diese Weise dargestellte Fleischfibrin unterscheidet sich von dem Blutfibrin besonders durch seine leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure (das Blutfibrin ist unlöslich darin) und durch die vollständige Unlöslichkeit in einer wässerigen Lösung von Salpeter (sogenanntem Salpeterwasser) selbst nach 5tägiger Digestion damit (das Blutfibrin ist in Salpeterwasser löslich, s. oben). Das feuchte Fleischfibrin löst sich leicht in Kalkwasser zu einer Flüssigkeit, die beim Kochen gerinnt wie Eiweiss; auch in Alkalien ist es leicht löslich, die Lösungen werden beim Kochen höchstens opalisirend, geben aber mit concentrirten Lösungen der neutralen Salze der Alkalien schon in der Kälte, mit Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia dagegen erst beim Sieden einen dicken, flockigen Niederschlag. Neutralisirt man die alkalischen Lösungen mit Säuren oder umgekehrt die sauren Lösungen mit Alkalien vorsichtig, so scheidet sich das Fleischfibrin wieder aus. In einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron ist das Fleischfibrin nicht löslich, sondern quillt nur zu einer gallertartigen, opalisirenden, durchscheinenden Masse auf. Das Fleischfibrin enthält weniger Stickstoff als das Blutfibrin und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Albumin; es enthält ungefähr 1,2 Procent Schwefel.

Das sogenannte Pflanzenfibrin ist wahrscheinlich nichts anderes als Pflanzeneiweiss, welches sich in manchen Pflanzensamen in einem unlöslichen Zustande vorfindet (s. S. 696).

Umsetzungen und Zersetzungen: Das gewöhnliche Blutfibrin ist durch seine ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet. Bleibt es im feuchten Zustande an der Luft liegen, so absorbirt es rasch Sauerstoff und giebt dafür Kohlensäure ab und später geht es in Fäulniss über. — Wird es in verschlossenen Flaschen in der Wärme mit Wasser in Berührung gelassen, so geht es in eine eiweissartige Substanz über (s. S. 690). — Die übrigen Zersetzungen sind die schon im Allgemeinen von den Proteïnkörpern mitgetheilten.

Verbindungen: Das Fibrin kann sich wie die übrigen Proteïnkörper sowohl mit Säuren als mit Basen vereinigen.

2. Reihe der Gewebsbestandtheile der Thiere.

Wir haben bereits bei der Betrachtung der Proteïnkörper das Muskelgewebe erwähnt, welches als Hauptbestandtheil das

Fleischfibrin enthält. Dieser Abschnitt soll uns mit den Bestandtheilen aller übrigen Gewebe des Thierreiches bekannt machen; doch wie unerquicklich ist die Lösung dieser Aufgabe! Schon bei den Proteïnkörpern wurde uns die Mangelhaftigkeit chemischer Kenntnisse auf diesem Gebiete sehr fühlbar; weit fühlbarer wird sie uns aber hier werden, indem wir nicht einen einzigen Gewebsbestandtheil nur einigermaassen genügend kennen. Die verschiedenen Gewebe besitzen sämmtlich eine complicirte organische Structur, d. h. sie bestehen aus ganz verschieden organisirten Theilen, welche in inniger Verbindung zusammen das ganze Gewebe bilden. Wir können keinen Zweifel hegen, dass die verschieden organisirten Bestandtheile der Gewebe, die Kerne, Zellenmembranen, Fasern u. s. w. auch in chemischer Beziehung von einander verschieden sind; allein wir besitzen keine Mittel sie einzeln abzuscheiden und sind gezwungen das ganze Gewebe, dieses Gemenge so vieler verschiedenartiger Theile der chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Natürlich können auf diese Weise nur ganz rohe Resultate erlangt werden. Diese bedenkliche Thatsache könnte uns alle Hoffnung rauben, dass wenigstens von der Zukunft sich Besseres erwarten liesse, wenn nicht besonders durch die Bemühungen *Lehmann's* ein neuer Weg angebahnt worden wäre, welcher uns zu wirklichen Hoffnungen berechtigt und welcher uns schon in wenigen Jahren über manchen dunkeln Punkt aufgeklärt hat. Dieser neue Weg besteht in den chemischen Untersuchungen mit Hülfe des Microscopes in der sogenannten Microchemie. Man unterwirft die Gewebe der microchemischen Untersuchung, das heisst man bringt dieselben unter dem Microscope mit passend gewählten Reagentien in Berührung und beobachtet, welche Veränderung sie dadurch erleiden, ob sie ganz oder theilweise gelöst werden und welche Theile, ob die Kerne, Hüllen oder Fasern in Lösung übergehn u. s. w. Auf diese Weise ist es allein möglich die Mittel ausfindig zu machen, um bei Untersuchungen im Grossen zunächst die verschieden organisirten Theile von einander trennen zu können. Das Microscop wird dadurch für den Chemiker mindestens ebenso nothwendig als das Löthrohr; denn gleich wie wir mit dem Löthrohr manchen in kleinster Menge vorkommenden Bestandtheil mit Leichtigkeit herausfinden können, so sind wir mit dem Microscope im

Stande mit Leichtigkeit zu entdecken, ob Substanzen, die unserm schwachen Auge homogen erscheinen, auch wirklich homogen sind. Vorsicht ist jedoch sehr zu empfehlen; denn bei Beobachtungen mit dem Microscope kann selbst der geübteste Beobachter leicht getäuscht werden, was wohl nicht durch Beispiele besonders zu beweisen nothwendig sein wird.

Die verschiedenen thierischen Gewebe zeigen in ihren Eigenschaften und Zersetzungen mehr oder weniger Uebereinstimmung mit den wirklichen Proteïnkörpern, als deren Abkömmlinge sie gewöhnlich betrachtet werden. Sie sind untereinander jedoch so wesentlich verschieden, dass wir sie in folgenden Gruppen betrachten wollen:

1. Horngewebe.
2. Fibroïn.
3. Chitin.
4. Elastisches Gewebe.
5. Chondringebendes Gewebe.
6. Leimgebendes Gewebe.

1. Horngewebe.

Das Horngewebe schliesst sich jedenfalls zunächst an die Proteïnkörper an und bildet gleichsam ein Mittelglied zwischen diesen und den übrigen Geweben. Es findet sich hauptsächlich in den derberen Theilen der Thiere in der Oberhaut, den Nägeln, Klauen, Hufen, Hörnern, Federn, Borsten, der thierischen Wolle, den Haaren, dem Schildplatt, Fischbein u. s. w. Alle diese aus Horngewebe bestehenden Substanzen zeigen jedoch unter sich bedeutende Unterschiede, sowohl in Bezug auf ihre Organisation, als in Bezug auf ihre Dichtigkeit und ihr Verhalten zu den Reagentien. Im Allgemeinen besteht das Horngewebe aus mindestens drei, ihrer Organisation und chemischen Zusammensetzung nach verschiedenen Theilen; 1) aus Zellenmembranen, welche in Alkalien sehr schwer löslich sind und die Hauptmasse des Horngewebes bilden; 2) aus dem Inhalte der Zellen und den Zellenkernen, welche sich in Alkalien leicht lösen; 3) aus einer in Alkalien ganz unlöslichen, körnigen, theilweise aus Fett bestehenden Masse.

Man hielt die Horngewebe früher für die einfachsten organisirten Thiersubstanzen und glaubte, dass sie aus einer

einzigen chemischen Verbindung bestehen, welche man **Keratin** oder **Hornsubstanz** nannte. Auch jetzt werden sie gewöhnlich noch den Proteïnkörpern beigezählt, indem sie von *Mulder* als Verbindungen von Proteïnbioxyd und Proteïntrioxyd mit Sulfamid betrachtet worden sind. Gewiss wird Niemand läugnen, dass ein Theil (wahrscheinlich der Zelleninhalt) des Horngewebes aus einer den Proteïnkörpern mindestens sehr nahe stehenden Substanz besteht, denn dafür sprechen die vielen mit denen der Proteïnkörper übereinstimmenden Reactionen desselben. Allein die Hauptmasse (die in Alkalien fast unlöslichen Zellenmembranen) der Horngewebe unterscheidet sich von den Proteïnkörpern so bestimmt, dass sie nicht mit denselben in eine Gruppe gestellt werden kann; doch ist ihre chemische Natur zur Zeit noch nicht ermittelt. Alle Horngewebe enthalten mehr oder weniger Schwefel. Einige, besonders die Haare, die thierische Wolle u. s. w., sind durch ihren grossen Schwefelgehalt (4—5 Procent) ausgezeichnet.

Da man, wie wir eben gesehen haben, die Horngewebe als homogene Massen betrachtete, so beziehen sich alle Angaben älterer Untersuchungen derselben ausschliesslich nur auf das ganze Gemenge der in ihnen enthaltenen verschiedenen Bestandtheile. Man suchte gewöhnlich nur durch Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether, worin die Horngewebe gänzlich unlöslich sind, die fremdartigsten Theile, Salze, Fette u. s. w., aus denselben zu entfernen. Von den Angaben, welche die ganze Masse der Horngewebe im Allgemeinen betreffen, heben wir besonders ihre

Umsetzungen und Zersetzungen kurz hervor. Durch Behandeln in warmem Wasser werden die Horngebilde aufgeweicht, doch nicht aufgelöst. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser in durch Spannung der Dämpfe erhöhter Temperatur scheinen sie zu dünnen Flüssigkeiten aufgelöst zu werden; doch fehlen hierüber noch genaue Angaben. — Der trockenen Destillation unterworfen geben die Horngewebe ähnliche Producte wie die Proteïnkörper. — Im trockenen Zustande sind die Horngewebe äusserst beständig und auch im feuchten Zustande trotzen sie dem zerstörenden Einflusse der Atmosphärilien sehr hartnäckig. Sie sind entweder keiner Fäulniss fähig oder es lässt sich wenigstens eine Fäulniss derselben sehr schwer einleiten. — Durch wässerige Kalilauge werden ihnen, wie die microchemische Untersuchung darthut, zunächst der Zelleninhalt und die Zellenkerne entzogen; erst beim Kochen mit Kalilauge oder Natronlauge lösen sich auch die Zellenhäute unter Entwicklung von Ammoniakgas und einer flüchtigen höchst widerlich riechenden Substanz auf

und in der Flüssigkeit befindet sich Schwefelkalium. Versetzt man diese alkalischen Lösungen mit Säuren, so scheiden sich Substanzen aus, welche sich gewöhnlich zu Klumpen zusammenballen. Werden die Horngewebe mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so bilden sich dieselben Producte, Leucin und Tyrosin (s. S. 677), wie bei den Proteïnkörpern. — In concentrirter Schwefelsäure quellen die Horngewebe erst gallertartig auf; werden sie aber damit zum Kochen erhitzt, so lösen sie sich allmälig, zersetzen sich und die Endproducte ihrer Zersetzung sind ebenfalls wie bei den Proteïnkörpern, Leucin und Tyrosin; doch bildet sich hierbei stets mehr Tyrosin als Leucin. — Concentrirte Salzsäure wirkt bei anhaltendem Kochen ebenfalls zersetzend auf die Horngewebe ein. — Salpetersäure färbt dieselben theilweise gelb. — Zucker und Schwefelsäure färben die vorher mit Kalilauge aufgeweichten Horngewebe schön roth. — Die Horngewebe scheinen der Verdauung nicht fähig zu sein.

Was nun die einzelnen Horngewebe betrifft, so können wir dieselben hier nur kurz aufzählen:

1. **Epidermis, Oberhaut.** Diese bedeckt die derbern Theile des thierischen Körpers und wird besonders zur Lederbereitung benutzt. Sie besteht aus drei verschiedenen Schichten: 1) aus der eigentlichen Oberhaut; 2) aus der *Rete Malpighi*; 3) aus der Lederhaut. Beim Erhitzen schmilzt sie ohne sich aufzublähen und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches. Beim Liegen in warmem Wasser wird sie so weich, dass sie sich zerdrücken lässt. Von Salpetersäure wird sie gelb gefärbt; sie enthält 0,7 Procent Schwefel.

2. **Nägel.** Diese stehen in allen ihren Eigenschaften der Epidermis sehr nahe, doch werden sie beim Liegen im Wasser nicht so weich, dass sie sich zerdrücken liessen. Sie enthalten 2,8 Procent Schwefel.

3. **Pferdehufe und Klauen.** Diese enthalten 4,23 Procent Schwefel und werden von Wasser nur wenig erweicht.

4. **Horn.** Das Kuhhorn und Ochsenhorn eignen sich besonders zur Darstellung des Tyrosins (s. S. 679). Das Kuhhorn enthält 4,23 Procent Schwefel.

5. **Schildplatt.** Der Schild der Schildkröten, die Schuppen der Schlangen u. s. w. zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Festigkeit aus; sie werden durch Wasser nicht verändert, auch Kalilauge wirkt erst bei anhaltendem Kochen. Das Schildplatt enthält 2,2 Procent Schwefel.

6. **Fischbein.** Das Fischbein sitzt auf dem Oberkiefer des Wallfisches in faserigen Schichten auf. Im frischen Zustande

ist es hart und splittert leicht, doch lässt es sich durch eine Behandlung, die noch grösstentheils ein Geheimniss mehrerer Fabrikanten ist, sehr elastisch machen. Kalilauge löst es nur sehr langsam auf und giebt ihm einige Elasticität. Es enthält 3,6 Procent Schwefel.

7. **Haare.** Die Haare bestehen zunächst aus einer Wurzel und aus einem Schafte. Der Schaft der Haare besteht aus: 1) dem Oberhäutchen, welches von dachziegelförmig übereinander gelagerten, in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure unlöslichen Schüppchen gebildet wird; 2) der Rinden- oder Fasersubstanz, welche den Hauptbestandtheil der Haare bildet und aus Zellen mit langen spindelförmigen Kernen besteht. Sie ist in Alkalien nur langsam löslich und wird durch Säuren verändert; 3) der Marksubstanz, welche sich im Innern der Haare findet und aus Zellen besteht. Die Haare enthalten 5 Procent Schwefel und auf ihrem grossen Schwefelgehalt beruht ihre Eigenschaft durch Bleioxydsalze, Wismuthoxydsalze oder salpetersaures Silberoxyd schwarz gefärbt zu werden, indem sich hierbei schwarze Schwefelmetalle bilden.

8. **Thierische Wolle, Borsten.** Diese gleichen den Haaren.

9. **Federn.** Die Federn enthalten ausser Schwefel eine verhältnissmässig grosse Menge von Kieselsäure.

2. Fibroïn, Seidenstoff = $C^{39}H^{31}N^{6}O^{17}$ (?).

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das interessante Fibroïn findet sich als Hauptbestandtheil in den zarten Gespinnsten der Raupen und Spinnen, in den Herbstfäden und mit Schwefel, Jod und Phosphor verbunden (?) in dem Meerschwamm (Badeschwamm, *spongia marina*). Nach *Ludwig* lässt die Seidenraupe beim Einspinnen einen Saft austreten, welcher an der Luft sogleich zu Seide erhärtet. Dieser Saft ist zäh, goldgelb, durchsichtig, in Wasser löslich. Die wässerige Lösung schäumt beim Erhitzen, gerinnt jedoch nicht, sie reagirt neutral, erstarrt aber nach 36 Stunden zu einer zitternden Gallerte, welche selbst in siedendem Wasser nicht mehr vollständig löslich ist. Lässt man einen Tropfen einer heissen Seidensaftlösung von einem Glasstabe abfallen, so erstarrt er theilweise zu Seidenfäden. Verdünnte Säuren scheiden aus

der frischen Lösung die Seide als flockiges Gerinnsel ab. Alkalien bewirken keine Veränderung. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt schmutzig violette Färbung ein; auch Gerbsäure bewirkt einen zähen flockigen Niederschlag. Nach *Péligot* entleeren die Seidenraupen, wenn sie zur Reife gelangt sind, 8—10 Procent von ihrem Gewichte; dann wenn sie die ersten Fäden des Cocons gesponnen haben, noch etwas von einer grünen oder weissen festen Substanz, die reich an Harnsäure ist, und später eine farblose alkalische Flüssigkeit, die 1,5 Procent kohlensaures Kali enthält. Sie geben 5—6 Procent ihres Gewichtes an Seide und enthalten 14 Procent feste Substanz.

Zur Darstellung des reinen Fibroïns wird die Seide zuerst mit Wasser ausgekocht, wobei sich die äusserste Hülle derselben, welche aus leimgebender Substanz besteht, auflöst; dann wird sie mit Essigsäure behandelt, welche die zweite Schichte der Seide, die aus einer Proteïnverbindung besteht, auflöst und das Fibroïn, welches den innersten Theil der Seide ausmacht, zurücklässt. Dasselbe wird durch Auskochen mit Alkohol noch von Fetten befreit.

Eigenschaften: Das Fibroïn ist eine amorphe, zwischen den Fingern leicht zerreibliche, glänzende, weisse, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Wasser, verdünnter und concentrirter Essigsäure und in Ammoniak ganz unlösliche, schwefelfreie, in Wasser untersinkende Substanz.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Fibroïn ist luftbeständig, geht nicht leicht in Fäulniss über, zersetzt sich beim Erhitzen und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches, der dem von verbrennenden Haaren gleicht. Von concentrirter Salpetersäure wird es gelöst und in Oxalsäure und Pikrinsäure (?) verwandelt. Concentrirte Phosphorsäuren lösen es nur in der Siedhitze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe und die Lösung wird beim Erhitzen schwarz. Kalilauge löst es nur beim Erwärmen auf und wenn sie concentrirter ist, wobei eine Zersetzung stattfindet. Beim Erhitzen mit Kalihydrat bildet sich oxalsaures Kali. — Schwefelsäure und Zucker bewirken keine Färbung.

Anhang zum Fibroïn:

Eine noch wenig bekannte Substanz, welche man **Neossin** genannt hat, bildet den geniessbaren Theil der indianischen Schwalbennester und wird rein erhalten, wenn die Nester erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht werden, wobei sich das in ihnen vorhandene Neossin in eine durchsich-

tige, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Gallerte verwandelt, welche sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft zersetzt. Im trockenen Zustande ist das Neossin weiss und zerreiblich; es wird von concentrirten Mineralsäuren zerstört. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt, entwickelt es Ammoniak. Nach *Mulder* ist das Neossin = $C^{22}H^{17}N^2O^8$.

3. Chitin, Entomaderm = $C^{17}H^{14}NO^{11}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Chitin ist der Grundbestandtheil, das eigentliche Skelet der sogenannten Gliederthiere, der Insekten, Arachniden und Crustaceen. Es constituirt nicht allein die Flügeldecken, Schuppen und Haare derselben, sondern dringt bis in die feineren Organe ein und findet sich in einer Schichte im Darmkanale, in den Tracheen; *Leuckart* hat es auch als Hauptbestandtheil der Eischalen vieler Würmer entdeckt. Auch die Panzer der Flusskrebse bestehen aus Chitin u. s. w. Ueber die Bildung des Chitins in diesen niedrigen Thieren hat *Schmidt* die Ansicht aufgestellt, dass dasselbe durch die Verbindung einer der Cellulose analogen Substanz = $C^9H^8O^8$ mit einer der Muskelfaser der Insekten analogen stickstoffhaltigen Verbindung = $C^8H^6NO^3$ entstehe. Das Chitin kann leicht dargestellt werden, wenn man die Flügeldecken und Panzer der Käfer, besonders der Maikäfer nacheinander mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und mässig concentrirter Kalilauge auskocht. Was endlich zurückbleibt ist das reine Chitin.

Eigenschaften: Das Chitin, dieses Uebergangsglied von den stickstofffreien Bestandtheilen des Pflanzenreiches (s. in Zucker überführbare Neutralstoffe, S. 394) zu den Proteïnkörpern und Horngeweben der höheren Thiere, ist vollkommen amorph, weiss, etwas durchscheinend und besitzt stets die Form des Organes, aus welchem es dargestellt wurde. Es ist geruch- und geschmacklos, frei von Schwefel, in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien ganz unauflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Chitin ist ausserordentlich beständig und geht nicht oder nur sehr langsam im feuchten Zustande in Fäulniss über. Wird es in verschlossenen Röhren lange Zeit mit Wasser auf 280° erhitzt, so erleidet es keine Structurveränderung, sondern färbt sich nur braun. Bei der trockenen

Destillation giebt es merkwürdiger Weise keine alkalisch reagirenden Destillationsproducte, wie die übrigen stickstoffhaltigen Thierbestandtheile, sondern sauer reagirende, namentlich Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und brenzliches Oel. Es schmilzt hierbei nicht und hinterlässt eine Kohle, deren Form unter dem Microscope noch genau die Structur des ursprünglichen Gewebes erkennen lässt. In concentrirter Schwefelsäure quillt es erst auf, löst sich dann farblos auf, doch scheidet sich allmälig eine schwarze Masse ab und die Lösung enthält Essigsäure und schwefelsaures Ammoniak. — Wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so löst es sich ebenfalls auf und zersetzt sich nach *Leyer* und *Köller* zu Tyrosin und Leucin. — Durch Zucker und Schwefelsäure wird es nach *Schultze* nicht gefärbt. — Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure lösen es farblos auf und die Lösung wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Gerbsäure gefällt. Die concentrirteste Kalilösung übt selbst beim Kochen keinen zersetzenden Einfluss auf das Chitin aus.

4. Elastisches Gewebe.

Das elastische Gewebe findet sich im thierischen Körper sehr verbreitet, doch stets mit andern Geweben, besonders mit Bindegewebe, glatten Muskelfasern u. s. w. verwebt. In grösster Menge trifft man es in den sogenannten gelben elastischen Bändern (in den Stimmritzenbändern, Nackenbändern, den elastischen Bändern an den Krallen der Katzen, dem Schliessbande der Muscheln u. s. w.). Das elastische Gewebe kann durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Kalilauge leicht von den andern Geweben, welche dabei in Lösung übergehn, getrennt werden. Es ist durch seine Elasticität, die es auch beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser nicht verliert, besonders ausgezeichnet. Es besteht aus plattgedrückten, breiten, vielverästelten Bändern oder Fasern.

Das elastische Gewebe besitzt keine grosse Neigung, in Fäulniss überzugehen. Es wird nach *Schultze* selbst bei 60stündigem Kochen mit Wasser nicht oder nur wenig verändert. Kocht man es aber mit Wasser, indem man die Dämpfe in Spannung versetzt, 30 Stunden lang bei 160°, so verwandelt es sich allmälig in eine bräunliche, nicht gelatinirende, nach Leim riechende Flüssigkeit, welche hauptsächlich nur von Gerbsäure, Pikrinsäure, Jodtinctur und Sublimat gefällt wird, sich aber sowohl von der Leimlösung als von der Chondrinlösung unterscheidet. — Wird das elastische Gewebe anhaltend mit concentrirter Essigsäure gekocht, so bleibt es erst unverändert und löst sich erst nach langer Zeit. In mässig concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen zu

tige, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Gallerte verwandelt, welche sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft zersetzt. Im trockenen Zustande ist das Neossin weiss und zerreiblich; es wird von concentrirten Mineralsäuren zerstört. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt, entwickelt es Ammoniak. Nach *Mulder* ist das Neossin $= C^{22}H^{17}N^{2}O^{8}$.

3. Chitin, Entomaderm $= C^{17}H^{14}NO^{11}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Chitin ist der Grundbestandtheil, das eigentliche Skelet der sogenannten Gliederthiere, der Insekten, Arachniden und Crustaceen. Es constituirt nicht allein die Flügeldecken, Schuppen und Haare derselben, sondern dringt bis in die feineren Organe ein und findet sich in einer Schichte im Darmkanale, in den Tracheen; *Leuckart* hat es auch als Hauptbestandtheil der Eischalen vieler Würmer entdeckt. Auch die Panzer der Flusskrebse bestehen aus Chitin u. s. w. Ueber die Bildung des Chitins in diesen niedrigen Thieren hat *Schmidt* die Ansicht aufgestellt, dass dasselbe durch die Verbindung einer der Cellulose analogen Substanz $= C^{9}H^{8}O^{8}$ mit einer der Muskelfaser der Insekten analogen stickstoffhaltigen Verbindung $= C^{8}H^{6}NO^{3}$ entstehe. Das Chitin kann leicht dargestellt werden, wenn man die Flügeldecken und Panzer der Käfer, besonders der Maikäfer nacheinander mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und mässig concentrirter Kalilauge auskocht. Was endlich zurückbleibt ist das reine Chitin.

Eigenschaften: Das Chitin, dieses Uebergangsglied von den stickstofffreien Bestandtheilen des Pflanzenreiches (s. in Zucker überführbare Neutralstoffe, S. 394) zu den Proteinkörpern und Horngeweben der höheren Thiere, ist vollkommen amorph, weiss, etwas durchscheinend und besitzt stets die Form des Organes, aus welchem es dargestellt wurde. Es ist geruch- und geschmacklos, frei von Schwefel, in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien ganz unauflöslich.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Chitin ist ausserordentlich beständig und geht nicht oder nur sehr langsam im feuchten Zustande in Fäulniss über. Wird es in verschlossenen Röhren lange Zeit mit Wasser auf 280° erhitzt, so erleidet es keine Structurveränderung, sondern färbt sich nur braun. Bei der trockenen

Destillation giebt es merkwürdiger Weise keine alkalisch reagirenden Destillationsproducte, wie die übrigen stickstoffhaltigen Thierbestandtheile, sondern sauer reagirende, namentlich Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und brenzliches Oel. Es schmilzt hierbei nicht und hinterlässt eine Kohle, deren Form unter dem Microscope noch genau die Structur des ursprünglichen Gewebes erkennen lässt. In concentrirter Schwefelsäure quillt es erst auf, löst sich dann farblos auf, doch scheidet sich allmälig eine schwarze Masse ab und die Lösung enthält Essigsäure und schwefelsaures Ammoniak. — Wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so löst es sich ebenfalls auf und zersetzt sich nach *Leyer* und *Köller* zu Tyrosin und Leucin. — Durch Zucker und Schwefelsäure wird es nach *Schultze* nicht gefärbt. — Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure lösen es farblos auf und die Lösung wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Gerbsäure gefällt. Die concentrirteste Kalilösung übt selbst beim Kochen keinen zersetzenden Einfluss auf das Chitin aus.

4. Elastisches Gewebe.

Das elastische Gewebe findet sich im thierischen Körper sehr verbreitet, doch stets mit andern Geweben, besonders mit Bindegewebe, glatten Muskelfasern u. s. w. verwebt. In grösster Menge trifft man es in den sogenannten gelben elastischen Bändern (in den Stimmritzenbändern, Nackenbändern, den elastischen Bändern an den Krallen der Katzen, dem Schliessbande der Muscheln u. s. w.). Das elastische Gewebe kann durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Kalilauge leicht von den andern Geweben, welche dabei in Lösung übergehn, getrennt werden. Es ist durch seine Elasticität, die es auch beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser nicht verliert, besonders ausgezeichnet. Es besteht aus plattgedrückten, breiten, vielverästelten Bändern oder Fasern.

Das elastische Gewebe besitzt keine grosse Neigung, in Fäulniss überzugehen. Es wird nach *Schultze* selbst bei 60stündigem Kochen mit Wasser nicht oder nur wenig verändert. Kocht man es aber mit Wasser, indem man die Dämpfe in Spannung versetzt, 30 Stunden lang bei 160°, so verwandelt es sich allmälig in eine bräunliche, nicht gelatinirende, nach Leim riechende Flüssigkeit, welche hauptsächlich nur von Gerbsäure, Pikrinsäure, Jodtinctur und Sublimat gefällt wird, sich aber sowohl von der Leimlösung als von der Chondrinlösung unterscheidet. — Wird das elastische Gewebe anhaltend mit concentrirter Essigsäure gekocht, so bleibt es erst unverändert und löst sich erst nach langer Zeit. In mässig concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen zu

einer braunen Flüssigkeit auf, welche einen in Wasser und Alkohol löslichen Körper (Leucin) enthält. — Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst es sich auf und giebt nach *Zollikofer* als einziges Zersetzungsproduct das Leucin, weshalb es sich vortrefflich zur Darstellung dieses Körpers eignet (s. S. 677). — Bei der Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure bleibt das elastische Gewebe nach *Schultze* farblos. — Salpetersäure färbt es nach *Mulder* gelb. — Mässig concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung; nur bei anhaltendem Kochen damit wird es in eine gallertartige Masse umgewandelt.

Der chemische Hauptbestandtheil des elastischen Gewebes ist uns zur Zeit noch völlig unbekannt; doch beweisen uns alle die unter „Umsetzungen und Zersetzungen" soeben mitgetheilten Verhältnisse dieses Gewebes, dass dasselbe einen von den übrigen Geweben wesentlich verschiedenen Körper enthält, der sich in seinen Eigenschaften mehr an das Chitin anschliesst.

5. Chondringebendes Gewebe.

Als chondringebende Gewebe werden gewöhnlich folgende betrachtet:

1. Die sogenannten permanenten Knorpeln, vorzüglich die Knorpeln der Rippen, Gelenke, des Kehlkopfes, der Luftröhre, der Nase, des Schwertfortsatzes vom Brustbeine und andere mehr. Alle permanenten oder wahren Knorpeln enthalten in einer feinkörnigen oder faserigen, gewöhnlich fast homogen erscheinenden Masse mehr oder weniger viele Höhlungen, in welchen eine oder mehrere Zellen mit einfachen oder mehrfachen Kernen enthalten sind.

2. Die Knochenknorpeln, bevor sie ossificirt sind, sowie auch in gewissen Krankheiten (vergl. unten bei den leimgebenden Geweben).

3. Die knorpelähnlichen Knochen der Knorpelfische. *Joh. Müller* hat gefunden, dass die Knorpeln und Knochen der meisten Fische beim Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit liefern, welche leimende Eigenschaften besitzt, aber nicht gelatinirt. Ob der in denselben enthaltene Körper mit dem Chondrin (s. dieses) identisch ist, ist jedoch noch nicht ermittelt.

Am genausten sind die Gewebe der permanenten Knorpeln untersucht worden. Wir haben schon oben gesehen, dass dieselben eine ziemlich complicirte Organisation erkennen

lassen, was uns zu der Folgerung berechtigt, dass auch die Bestandtheile derselben eine verschiedene chemische Natur besitzen; doch fehlen uns zur Zeit noch alle genaueren Kenntnisse hierüber. Als Hauptbestandtheil der Knorpeln betrachtet man eine Substanz, die etwas Schwefel enthalten soll und die man **Chondrogen** genannt hat. Das Chondrogen ist in Wasser unlöslich, trocknet zu einer harten, durchscheinenden Masse ein und zeichnet sich dadurch aus, dass es bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter erhöhtem Luftdrucke in eine in heissem Wasser lösliche Verbindung, das Chondrin (s. unten), übergeht, ohne dass sich hierbei ein Gas entwickelt oder dass in der chemischen Zusammensetzung eine Veränderung wahrzunehmen wäre.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die chondringebenden Gewebe werden durch die Agentien in folgender Weise verändert: Kocht man zerkleinerte permanente Knorpeln 24—48 Stunden lang bei Luftzutritt oder 1 Stunde lang unter erhöhtem Luftdrucke (im *Papin*'schen Topfe) mit Wasser, so löst sich die Grundsubstanz derselben, das Chondrogen, allmälig auf, während die Knorpelzellen oder die Kerne derselben ungelöst bleiben, und in der Lösung befindet sich das mit dem Chondrogen metamere **Chondrin**, auch **thierische Gallerte** oder **Knorpelleim** genannt $= C^{48}H^{40}N^{6}O^{20}$ *(Scherer)*, $= C^{32}H^{26}N^{4}O^{14}$ *(Mulder)*. Das Chondrin findet sich also in den Knorpeln nicht fertig gebildet, sondern es entsteht erst durch eine Umwandlung derselben. Nach *Hoppe* kann man das Chondrin am reinsten erhalten, wenn man die permanenten Knorpeln (man wendet gewöhnlich Rippen-, Gelenk- oder Kehlkopfknorpeln an) erst eine halbe Stunde lang mit Wasser kocht, dann das *Perichondrium* mechanisch von denselben ablöst, sie hierauf in dünne Stücke zerschneidet, mehrere Stunden in kaltem Wasser maceriren lässt und dann in einem *Papin*'schen Topf etwa eine Stunde lang unter einem Drucke von 2—3 Atmosphären kocht. Die auf 100° erkaltete Flüssigkeit wird dann filtrirt, bei 100° zur Trockenheit verdampft und der Rückstand erst mit kaltem Wasser, später mit kochendem Alkohol ausgezogen; was zurückbleibt ist ein Chondrin, welches noch 6,3 Procent Asche hinterlässt. Es wird zur Reinigung nochmals in heissem Wasser gelöst, aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt, filtrirt, ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Auf diese Weise dargestellt, ist es möglichst rein und hinterlässt beim Verbrennen nur noch 0,7 Procent Asche. — Ganz frei von einzelnen Zellenkernen, die von den Knorpeln mit beigemengt bleiben, kann es jedoch nicht erhalten werden.

Das trockene Chondrin ist in dünnen Schichten fast farblos und durchsichtig, in dichteren Massen hellbraun; es ist geruch- und geschmacklos, indifferent, sehr hart und spröde und so hygroscopisch, dass es erst bei andauerndem Trocknen bei 120° alles Wasser langsam abgiebt. Durch Reiben wird es nicht electrisch. In kaltem Wasser sinkt es unter, saugt ungefähr sein siebenfaches Ge-

wicht davon ein, quillt auf und vergrössert sich um sein 11—12faches
Volumen, ohne sich aufzulösen. In kochendem Wasser löst es sich
langsam auf (nach *Hoppe* ist diese Lösung nicht eine wirkliche, son-
dern nur eine scheinbare; sie ist mehr als eine blosse Mischung
zu betrachten) und seine Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer
Gallerte. — Nach *Mulder* soll das Chondrin 0,38 Procent Schwefel
enthalten.

Das Chondrin ist besonders durch seine leichte Umsetzungsfähigkeit und
durch seine Reactionen ausgezeichnet. Schon beim blossen längeren Aus-
laugen mit kaltem Wasser erleidet ein Theil des Chondrins eine Umwand-
lung und löst sich in dem Wasser auf. Wird eine solche Lösung durch Eindampfen
concentrirt, so gelatinirt sie nicht beim Erkalten und hinterlässt beim Verdunsten
einen in kaltem Wasser leicht löslichen Rückstand. Dieselbe lösliche Modification
bildet sich auch bei zu langem Kochen der chondringebenden Gewebe im *Papin'*-
schen Topfe oder bei anhaltendem Kochen von Chondrin mit Wasser, wobei zuletzt
alles wirkliche Chondrin verschwindet und sich in **lösliches Chondrin** um-
wandelt. Das lösliche Chondrin ist nicht hygroscopisch und wird aus seiner Lösung
durch Essigsäure und Milchsäure gefällt. In Alkohol und Aether ist es wie das ge-
wöhnliche Chondrin unauflöslich. Die Bildung des löslichen Chondrins ist nach
Hoppe unabhängig von dem Luftzutritt; sie beruht hauptsächlich auf der Dauer des
Kochens. — Versetzt man eine heisse Chondrinlösung mit Essigsäure, so
fällt das Chondrin in microscopischen, ausserordentlich feinen, durchsichtigen, farb-
losen Kügelchen aus, welche durch die Poren des Filters gehen und sich erst beim
Kochen der Flüssigkeit als gallertartiger Niederschlag an die Wandungen des Ge-
fässes hängen. Dieses **unlösliche Chondrin** ist in Salzlösungen auflöslich
und zeichnet sich dadurch aus, dass es beim Auswaschen mit Wasser oft plötzlich
um sein doppeltes Volumen zunimmt.

Das Chondrin verhält sich gegen die übrigen Reagentien auf folgende Weise:
Mit Kalilauge oder Natronlauge versetzt, verliert seine heisse Auflösung die
Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren. Erhitzt man eine solche Flüssigkeit zum
Kochen, so entweicht Ammoniak und es entsteht eine Lösung, welche die gewöhn-
lichen Reactionen des Chondrins nicht mehr zeigt. — In concentrirter Alkali-
lauge ist das reine Chondrin leicht unter starker Ammoniak-Entwicklung löslich,
und kocht man längere Zeit, so bildet sich Glycocoll (s. S. 646). — Schmilzt man
Chondrin im Silbertiegel mit Kalihydrat zusammen, so wird die Masse erst braun,
dann gelb und es bilden sich viel Oxalsäure, wenig Leucin (s. S. 677), eine noch
nicht untersuchte nicht flüchtige Säure, aber kein Tyrosin. — Wird das Chon-
drin mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so
entsteht viel Blausäure, aber keine Ameisensäure und Essigsäure. — Lässt man das
Chondrin in Wasser in Fäulniss übergehn, so bilden sich erst wetzsteinförmige
Krystalle, die aber wieder verschwinden, und später entsteht wenig Leucin. — In
concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chondrin auf, wird beim Erwär-
men zersetzt und es bildet sich wahrscheinlich nur Leucin; Glycocoll konnte
Hoppe, dem wir die meisten dieser Angaben verdanken, nicht auffinden. — Durch
schweflige Säure wird das Chondrin unter Ammoniakbildung zersetzt; durch
salpetrige Säure wird es in Xanthoproteinsäure (s. S. 683) (?) umgewan-
delt. — Die Lösungen des Chondrins geben mit den meisten Säuren Nieder-
schläge, die sich aber sehr leicht im Uebermaasse wieder lösen. Alaun und
schwefelsaure Thonerde erzeugen in der Chondrinlösung dicke, weisse, käsige
Niederschläge, die sich leicht zusammenballen, im Uebermaasse der Fällungsmittel,
sowie auch in Kochsalz und essigsauren Alkalien leicht, in reinem Wasser aber
nicht löslich sind. — Schwefelsaures Eisenoxyd erzeugt einen Nieder-
schlag, der sich nur in der Siedhitze im Uebermaasse der Fällungsmittel auflöst. —
Essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpeter-
saures Quecksilberoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, Gerb-
säure, Sublimat, geben sämmtlich mit der Chondrinlösung weisse Niederschläge;
besonders empfindlich ist die Gerbsäure, welche die kleinste Menge von Chondrin
als zähen Körper ausfällt. — Leitet man durch eine Chondrinlösung Chlorgas, so
entsteht ein weisser, beim Trocknen hart werdender, chlorhaltiger Niederschlag.

Uebergiesst man die Knorpelgewebe mit concentrirter
Schwefelsäure, so geht zunächst das Chondrogen, dann beim
Verdünnen mit Wasser die körnige Masse und erst zuletzt die faserige
Masse des Gewebes in Auflösung. — Auch in Alkalien lösen sich
die Knorpelgewebe langsam auf. — Behandelt man nach *Schultze*

feine Knorpelschnitte, welche längere Zeit in Wasser gelegen haben, mit Zucker und Schwefelsäure, so zeigt bei Beobachtung mit dem Microscope das Chondrogen eine gelblichröthliche Färbung, während die Knorpelzellen eine entschieden rothe Färbung annehmen.

Anhang zu den chondringebenden Geweben:

Mit den chondringebenden Geweben sind noch einige Gewebe nahe verwandt, welche man häufig als leimgebende Gewebe (s. unten) betrachtet, die aber zwischen diesen beiden Gewebsarten in der Mitte zu stehen scheinen und die wir daher hier kurz erwähnen wollen:

1. Die **Faserknorpel** findet sich in der Eustachischen Trompete, der Schambeinfuge, sie bildet die *Ligamenta intervertebralia* u. s. w. Die Faserknorpeln bestehen gewöhnlich aus Zellen, die in einer ganz faserigen Grundmasse liegen, deren Fasern sich entweder in verschiedenen Richtungen kreuzen oder mit einander parallel laufen und keine Spur von Kernbildung zeigen.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure, Essigsäure oder Kalilauge nicht zu lange auf die Faserknorpel einwirken, so verschwindet die faserige Grundmasse allmälig unter dem Microscope. Sie löst sich jedoch nicht auf, sondern sie wird nur gallertartig aufgequollen und durchsichtig. — Kocht man die Faserknorpeln längere Zeit mit Wasser, so bleiben nur wenige Zellen und granulöse Masse ungelöst und man erhält eine der Chondrinlösung ähnliche Flüssigkeit, welche mit Platinchlorid einen bedeutenden, im Uebermaasse nicht löslichen, mit Alaun ebenfalls einen compacten und im Uebermaasse unlöslichen Niederschlag, mit Gerbsäure nur eine geringe Fällung giebt und sich daher durch verschiedene Reactionen von dem wahren Chondrin (vergl. oben) unterscheidet.

2. Sehnenscheiden und Schleimbeutel: *Virchow* hat in der neuesten Zeit die aus den Sehnenscheiden und Schleimbeuteln beim Kochen mit Wasser entstehende Gallerte untersucht und gefunden, dass dieselbe im frischen Zustande stark alkalisch reagirt, beim Verbrennen eine weisse, stark alkalische Asche hinterlässt, im Wasser aufquillt, sich erst mit einem trüben Hofe umgiebt und bei längerem Schütteln zu einer stark schäumenden, dicken, klebrigen, fast gallertartigen, beim Kochen keine sichtbare Veränderung erleidenden Flüssigkeit auflöst.

In Essigsäure wird diese Gallerte in der Kälte faserig, löst sich beim Erwärmen ziemlich klar und wird aus dieser Lösung weder durch Blutlaugensalz, noch durch Ammoniak gefällt. Salpetersäure löst sie ebenfalls allmälig mit gelblicher Färbung auf. Essigsaures Bleioxyd giebt mit der wässerigen Gallertlösung

einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. — Salpetersaures Quecksilberoxydul, welches salpetrige Säure enthält, wirkt ebenfalls als Fällungsmittel.

6. **Leimgebendes Gewebe.**

Als leimgebende Gewebe sind folgende zu betrachten:

1. Das Bindegewebe. Unter Bindegewebe versteht man einestheils das lockere sogenannte Zellgewebe, anderntheils die serösen Häute, Muskelscheiden und besonders die Sehnen und Bänder. Das Bindegewebe ist im thierischen Körper ausserordentlich verbreitet, findet sich jedoch stets nur in inniger Verwebung mit andern Geweben und besitzt eine complicirte Organisation.

2. Die Knochenknorpeln nach der Verknöcherung und die permanenten Knorpeln bei krankhafter Verknöcherung. Die Knochen sind ein Gemenge von unorganischer und organischer Substanz, welches bei verschiedenen Krankheiten leicht eine Veränderung in der Weise erleidet, dass die unorganische Substanz einestheils verschwindet und die Knochen erweichen, oder die organische Substanz tritt mehr zurück und die Knochen werden zu spröde. Beide Hauptmassen sind auf das Innigste mit einander zu einer fein granulösen Masse verwebt, jede derselben bildet für sich einen Formbestandtheil; denn zerstört man durch Glühhitze die organische Knochenmasse, so bleiben die unorganischen Theile (über diese vergl. Führer in die unorganische Chemie, S. 476) in der Form des ursprünglichen Knochens zusammenhängend zurück; oder entzieht man einem Knochen durch Digestion mit Salzsäure die unorganische Hauptmasse, so bleiben die organischen Theile ebenfalls zu genau der Form des ursprünglichen Knochen aneinander gelagert zurück und bilden den sogenannten **Knochenknorpel, Collagen,** welcher im frischen Zustande gelblich, durchscheinend, weich, ziemlich elastisch, im getrockneten Zustande sehr hart und spröde ist. Dieser Knochenknorpel giebt beim Kochen mit Wasser in analoger Weise wie das Bindegewebe einen stets etwas gelblich gefärbten Leim (s. unten). Merkwürdig ist hierbei, dass die chemische Zusammensetzung des Leimes vollkommen identisch mit der Zusammensetzung der leimgebenden Gewebe ist. Die Leimbildung kann daher nur auf einer beim Kochen

mit Wasser vor sich gehenden metameren Umwandlung der organischen Gewebssubstanz beruhen. Die Kalbsfüsse, sowie der Zwischenknorpel des Kniegelenkes sind ebenfalls leimgebende Gewebe.

3. Hirschhorn, Fischschuppen und Schwimmblasen vieler Fische. Diese Gewebe, besonders die Fischblasen zeichnen sich dadurch aus, dass sie gewöhnlich einen sehr farblosen Leim liefern.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die leimgebenden Gewebe, deren organische Substanz das sogenannte Collagen ist, sind für sich nur wenig bekannt. Am gründlichsten hat man ihre Zersetzungen beobachtet. Sie zeichnen sich sämmtlich dadurch aus, dass sie im feuchten Zustande sehr rasch in Fäulniss übergehen, wobei sich Ammoniak entwickelt und wahrscheinlich Glycocoll und Leucin, die zwei Producte, die sich bei vielen andern Zersetzungen aus der leimgebenden Masse bilden, entstehen. — Im getrockneten Zustande sind die leimgebenden Gewebe nicht fäulnissfähig; dasselbe findet statt, wenn sie mit Sublimat, Alaun, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd oder Gerbsäure getränkt werden, wobei sie zusammenschrumpfen. Bei der trockenen Destillation zersetzen sie sich vollständig, es entweichen brennbare Gase, es destillirt eine ölige, alkalische, dunkelbraun bis schwarz gefärbte Flüssigkeit von 0,97 spec. Gew., das sogenannte **Thieröl, Knochenöl,** *Oleum animale Dippelii*, und zugleich bilden sich kohlensaures Ammoniak, viel Blausäure, etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak, auch neutrale oder sauer-reagirende ölige Producte. In der neueren Zeit hat sich besonders *Anderson* mit den basischen Bestandtheilen des Thieröles beschäftigt. Derselbe hat zu diesem Zwecke ein Thieröl benutzt, welches als Nebenproduct bei der trockenen Destillation von durch Auskochen mit viel Wasser vom Fette befreiten und dann getrockneten Knochen in eisernen Cylindern in der Rothglühhitze erhalten worden (der Rückstand, der hierbei in den Cylindern bleibt, dient zur Darstellung des Beinschwarz). *Anderson* fand in solchem Thieröl folgende Reihe von Basen: Methylamin (s. S. 562), Aethylamin [?] (s. S. 605), Propylamin (s. S. 616), Butylamin (s. S. 616 und Petinin bei den org. Basen), Amylamin (s. S. 621), Caprylamin (?), Picolin (s. bei den org. Basen), Pyridin (s. org. Basen), Lutidin (s. org. Basen) und Pyrrolbasen (s. org. Basen).

Werden die leimgebenden Gewebe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so lösen sie sich rasch auf und unter Zersetzung derselben bilden sich Glycocoll (s. S. 646) und Leucin (s. S. 677), während zugleich schwefelsaures Ammoniak entsteht. — Kocht man die leimgebenden Gewebe mit Kalilauge, so zersetzen sie sich unter reichlicher Ammoniak-Entwicklung ebenfalls zu Glycocoll und Leucin (Tyrosin, s. S. 679, ist noch nie unter den Zersetzungsproducten der leimgebenden Gewebe aufgefunden worden). — Breitet man leimgebende Gewebe unter dem Microscope in nicht zu dicker Zuckerlösung aus und setzt dann 1—2 Tropfen Schwefelsäurehydrat zu, so nehmen sie, wenn sie

gut gereinigt worden sind, nach *Schultze* eine schmutzig gelbröthliche Färbung an. — Destillirt man die leimgebenden Gewebe mit Braunstein und Schwefelsäure, so bilden sich analoge Producte, wie bei derselben Behandlung der Proteinkörper (s. S. 682), besonders viel Baldriansäure, auch Blausäure, Ammoniak, Propaldehyd u. s. w. — Destillirt man diese Gewebe mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so bilden sich genau dieselben Producte wie bei den Proteïnkörpern (s. S. 682), nur in andern Gewichtsverhältnissen.

Kocht man die leimgebenden Gewebe längere Zeit mit Wasser, besonders bei erhöhtem Luftdrucke (im *Papin*'schen Topfe), so löst sich die Grundsubstanz derselben, das Collagen, allmälig auf und in der Lösung befindet sich das mit dem Collagen in der chemischen Zusammensetzung metamere

Glutin, auch **Leim**, **Knochenleim**, **Colla**, **Hausenblase** genannt $= C^{52}H^{40}N^{8}O^{20}$. Der Leim wird also im thierischen Körper nie fertig gebildet angetroffen, sondern er entsteht erst durch eine Umsetzung aus dem Collagen der leimgebenden Gewebe. Gewöhnlich findet jedoch man in wirklich fossilen Knochen, wenn noch organische Masse in denselben vorhanden ist, kein Collagengewebe mehr, sondern schon gebildeten Leim. Die Fossilisation übt somit einen analogen Einfluss aus wie das Wasser. Zur Darstellung des Leimes können sämmtliche leimgebenden Gewebe benutzt werden. Den reinsten Leim enthält die sogenannte Hausenblase, welche die präparirte Schwimmblase verschiedener Fische, besonders Störe ist. Diese wird in kaltem Wasser erst einige Zeit aufgeweicht, dann in Wasser von 50—60° gelöst und heiss filtrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit gelatinirt beim Erkalten der reine Leim. Im Grossen wird der sogenannte Tischlerleim gewöhnlich aus Knochen auf die Weise dargestellt, dass man die Knochen erst mit Salzsäure digerirt, wobei die unorganischen Theile in Lösung übergehen, während die organische Knochenknorpel zurückbleibt und dann durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt wird. Die erhaltene Leimlösung wird heiss durch Stroh filtrirt, zum Erkalten in hölzerne Kästen (Leimkästen) gebracht, in welchen sie zu einer steifen Gelatine erstarrt. Diese wird in Tafeln zerschnitten und in der Wärme getrocknet. Anstatt Knochen wendet man zu der Leimsiederei auch thierische Felle, Abfälle ungegerbter Häute, Sehnen, Pergamentschnitzel u. s. w. an; doch behandelt man diese Substanzen vorher mit Kalkmilch, wäscht sie dann mit Wasser gut aus und kocht sie so lange in Kesseln mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu vermeiden) oder im *Papin*'schen Topfe mit Wasser, bis sie sich zu einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit gelöst haben.

Der reine Leim ist eine farblose, durchsichtige, amorphe, sehr harte, zähe, indifferente, geruch- und geschmacklose, in Wasser untersinkende Substanz; lässt man ihn längere Zeit unter Wasser liegen, so wird er undurchsichtig, weich und biegsam, aufgequollen; doch löst er sich nur in warmem Wasser zu einer farblosen schleimigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelatinösen durchsichtigen Masse erstarrt und durch ihre klebenden Eigenschaf-

ten ausgezeichnet ist. Eine Lösung von 1 Thl. Leim in 100 Thln. Wasser gelatinirt noch beim Erkalten; verdünntere Lösungen bleiben dagegen flüssig. In Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen ist der Leim unlöslich. Versetzt man daher eine wässerige Lösung desselben mit Alkohol, so fällt unveränderter Leim als faserige weisse Masse nieder. — Der Leim wird bekanntlich als Klebmittel sehr häufig benutzt, besonders von Tischlern und Buchbindern; ausserdem dient er zu sehr vielen andern Zwecken, zum Appretiren, zum Verbessern oder Klären der Weine u. s. w. Unter dem Namen Knochengallerte wird er auch häufig als Nahrungsmittel benutzt. Der Leim soll etwas Schwefel enthalten.

Der Leim ist leicht zur Umsetzung geneigt. Wird er öfters in heissem Wasser gelöst oder einige Zeit mit Wasser gekocht, so verliert er allmälig seine Klebkraft und sein Vermögen, beim Erkalten der wässerigen Lösung zu gelatiniren. Er nimmt hierbei wahrscheinlich die Bestandtheile von Wasser auf und verwandelt sich ähnlich wie das Chondrin in eine neue, in Wasser lösliche Substanz. Im feuchten Zustande geht der Leim rasch in Fäulniss über und entwickelt hierbei einen höchst widerlichen ammoniakalischen Geruch, zuweilen nimmt er auch eine saure Reaction an. Der trockenen Destillation unterworfen liefert der Leim ganz dieselben Producte wie die leimgebenden Gewebe (s. S. 721). An der Luft lässt er sich entzünden, verbrennt unter Aufblähen und Verbreitung eines ekelerregenden Geruches. — In verdünnten Säuren, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. ist der Leim leicht löslich; werden diese Lösungen eingedampft, so gelatiniren und kleben sie nicht mehr; nur die Lösung in Essigsäure verliert ihre klebende Eigenschaft nicht. Concentrirte Säuren zersetzen den Leim in analoger Weise wie die leimgebenden Gewebe. Concentrirtere Schwefelsäure verwandelt den Leim in Glycocoll und Leucin, ebenso wirkt kochende Kalilauge. Concentrirte Salpetersäure oxydirt den Leim zu Zuckersäure (s. S. 385), Oxalsäure und andern noch nicht bekannten Producten. Bei der Destillation des Leimes mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure entstehen die nämlichen Producte wie bei den leimgebenden Geweben. — Leitet man in eine wässerige warme Lösung von Leim Chlorgas, so scheidet sich auf der Oberfläche derselben ein weisser, elastischer, zäher Schaum aus, welcher nach *Mulder* eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Leim und chloriger Säure sein soll. Zugleich mit dem Schaume setzt sich auf den Boden des Gefässes eine halbdurchsichtige, gallertartige, sehr klebrige, stark nach chloriger Säure riechende Substanz aus, welche chlorige Säure und Leim in andern Aequivalentverhältnissen enthalten soll.

Versetzt man den Leim mit verdünnten Alkalien und Ammoniak, so verliert er seine Fähigkeit zu gelatiniren nicht; neutralisirt man eine solche Lösung mit Essigsäure und dampft auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der aus essigsaurem Kali und aus verändertem in Wasser und Alkohol löslichem Leim besteht. Besonders ausgezeichnet ist der Leim durch seine leichte Fällbarkeit mit Gerbsäure. 1 Thl. Leim giebt noch in 5000 Thln. Wasser gelöst, mit einer Gerbsäurelösung einen weissen, käsigen, zähen Niederschlag. Die Leimlösung wird ferner gefällt durch Chlorquecksilber ($HgCl$), Chlorplatin ($PtCl^2$), schwefelsaures Platinoxyd, basisch schwefelsaures Eisenoxyd (als voluminöser, beim Trocknen granatroth werdender Niederschlag) und durch ein Gemenge von Kochsalz und Alaun; dagegen bringt sie mit reinem Alaun und den übrigen Metalloxydsalzen, z. B. mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydulsalzen u. s. w. keinen Niederschlag hervor. Auch durch Cyaneisenkalium wird weder aus der neutralen, noch aus der sauren oder alkalischen Lösung ein Niederschlag bewirkt. Kreosot trübt die Leimlösung milchig.

3. Reihe der stickstoffhaltigen Farbstoffe.

Schon auf S. 302—343 betrachteten wir eine Reihe organischer Farbstoffe, welche nur durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen gebildet werden, keinen Stickstoff enthalten und

die Rolle von schwachen Säuren spielen. Hier haben wir uns mit einer Reihe von sehr merkwürdigen Körpern zu beschäftigen, die ebenfalls eine bestimmte Farbe besitzen und theilweise auch in der Technik zum Färben benutzt werden. Diese sind aber völlig indifferent, finden sich theils in den Pflanzen, theils in den thierischen Flüssigkeiten, enthalten ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugleich noch Stickstoff und einige vielleicht auch Eisen im nicht oxydirten Zustande und zeichnen sich durch ihre complicirte Constitution aus. Sie sind ausserordentlich leicht zur Umsetzung geneigt und gehen hierbei entweder in farblose oder in anders gefärbte Verbindungen über. Auch beim Erhitzen zerfallen sie in die verschiedensten Producte. Nur der Farbstoff des Indigos macht hiervon eine Ausnahme. Dieser ist erstens sehr gründlich studirt worden, während man die andern hierher gehörenden Körper nicht einmal ihrer chemischen Zusammensetzung nach mit Bestimmtheit kennt. Zweitens ist er der beständigste organische Farbstoff, den wir überhaupt kennen. Er lässt sich zwar durch die verschiedenen Agentien in die mannigfaltigsten Producte überführen; doch zeichnet er sich dadurch aus, dass er ohne Zersetzung sublimirbar ist und dass er den äusseren Einflüssen: Licht, Wärme, Feuchtigkeit u. s. w. den kräftigsten Widerstand leistet. In ihren übrigen Verhältnissen zeigen die Körper dieser Gruppe keinen besonders hervorzuhebenden Zusammenhang. Die stickstoffhaltigen thierischen Farbstoffe scheinen zwar wenigstens theilweise von einander abzuhängen oder gegenseitig in einander überführbar; doch befinden sich gerade auf diesem Gebiete unsere Kenntnisse auf einem so niedrigen Standpunkte, dass gegründete Schlüsse noch nicht gezogen werden können. Viele thierische Farbstoffe, wie z. B. die glänzenden prachtvollen Farbstoffe der Federn von Vögeln, der Flügeldecken von Käfern u. s. w., kennt man zur Zeit noch durchaus nicht.

Bis jetzt unterscheiden wir folgende stickstoffhaltige Farbstoffe:

1. Farbstoff des Indigos = $C^{16}H^{5}NO^{2}$
2. Chlorophyll = $C^{18}H^{9}NO^{8}$ (?)
3. Blutfarbstoff = $C^{44}H^{22}N^{3}O^{6}Fe$ (?)
4. Gallenfarbstoff = ($C^{32}H^{18}N^{2}O^{9}$ *Heintz*) (?)
5. Harnfarbstoff = (?).

1. Farbstoff des Indigos, Indigblau, Indinoxydul, Indigotin $= C^{16}H^{5}NO^{2}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Indigblau findet sich in der Natur nie fertig gebildet. Dagegen enthält der Saft sehr vieler Pflanzen einen farblosen Stoff in mehr oder weniger grosser Menge, der als das Chromogen (vergl. S. 303) des Indigblaus betrachtet werden kann, indem er schon durch Berührung mit der Luft oder durch einen Gährungsprocess in das letztere übergeht. (Man glaubt, dass das Indigweiss, welches unten bei den Zersetzungsproducten des Indigblaus beschrieben ist, das ursprüngliche Chromogen des Indigblaus sei, doch bedarf diese Ansicht noch einer entscheidenden Bestätigung.) Bis jetzt hat man das Chromogen des Indigblaus besonders in folgenden Pflanzen aufgefunden: *Indigofera tinctoria*, *Anis*, *disperma*, *argentea*, *coerulea*, *pseudotinctoria* und *hirsuta*; *Nerium tinctorium*; *Marsdenia tinctoria*; *Spilanthes tingens*; *Polygonum tinctorium* und *chinense*; *Galega tinctoria*: *Asclepias tingens*; *Amorpha fruticosa*; *Isatis tinctoria* und *lusitanica*; *Phajus grandiflorus*; *Bletra Tankervillae*; *Mercurialis perennis* u. a. m. Nach *Hassall* findet sich das Chromogen des Indigblaus sehr häufig auch im menschlichen Urine (solche Urine seien blass strohgelb, werden leicht trübe und alkalisch und besitzen ein niedriges specifisches Gewicht). Oft soll in krankhaftem Urin schon fertig gebildetes Indigblau enthalten sein.

Zur Darstellung des reinen Indigblaus wendet man stets den im Handel vorkommenden Indigo*) an. Nach

*) Der **Indigo** oder **Indig**, dieses dauerhafte blaue Farbmaterial, war schon den Alten unter dem Namen *Indicum* (aus Indien stammend) bekannt, wurde von denselben jedoch nur zum Malen benutzt und erst viel später, zuerst in Italien, zum Färben angewandt. Zur Gewinnung des Indigos dienen vorzüglich verschiedene Arten von *Indigofera*. So baut man in Ostindien, auf St. Domingo, Madagaskar u. s. w. hauptsächlich die *Indigofera tinctoria* an, welche sehr viel, aber keine vorzügliche Qualität von Indigo liefert. In denselben Ländern und in Amerika werden ferner cultivirt die *Indigofera disperma*, welche den geschätzten Guatimala-Indig giebt; die *Indigofera argentea*, aus welcher man wenig, aber ausgezeichneten Indigo gewinnt; die *Indigofera Anil*, welche eine Mittelsorte liefert; die *Indigofera pseudotinctoria*, welche den besten ostindischen Indigo geben soll u. s. w. — Die Aussaat der Indigpflanzen wird in Ostindien auf lockerem Boden, welcher im October oder November gepflügt worden ist, von Mitte März bis Anfang April besorgt. Viel Regen ist nachtheilig, Sonnenschein zuträglich. Die Pflanzen gedeihen rasch und sind schon in der Mitte des Juni bis zu Anfang des Juli zur Indigobereitung reif; oder in dem Stadium, wo sie den meisten Indigo liefern und wo sich eben ihre Blüthenknospen zu Blüthen entfalten. Sie werden nun geschnitten, sogleich frisch in die sogenannte Gährungsküpe geschichtet, mit Bambusrohr überdeckt, so dass sie sich nicht über die Küpe erheben können und mit Wasser übergossen. Sehr bald beginnt nun eine Gährung; es steigen weisse, dann graublaue, endlich tief purpurrothe Blasen in die Höhe, die Gährung wird stürmischer,

die Rolle von schwachen Säuren spielen. Hier haben wir uns mit einer Reihe von sehr merkwürdigen Körpern zu beschäftigen, die ebenfalls eine bestimmte Farbe besitzen und theilweise auch in der Technik zum Färben benutzt werden. Diese sind aber völlig indifferent, finden sich theils in den Pflanzen, theils in den thierischen Flüssigkeiten, enthalten ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugleich noch Stickstoff und einige vielleicht auch Eisen im nicht oxydirten Zustande und zeichnen sich durch ihre complicirte Constitution aus. Sie sind ausserordentlich leicht zur Umsetzung geneigt und gehen hierbei entweder in farblose oder in anders gefärbte Verbindungen über. Auch beim Erhitzen zerfallen sie in die verschiedensten Producte. Nur der Farbstoff des Indigos macht hiervon eine Ausnahme. Dieser ist erstens sehr gründlich studirt worden, während man die andern hierher gehörenden Körper nicht einmal ihrer chemischen Zusammensetzung nach mit Bestimmtheit kennt. Zweitens ist er der beständigste organische Farbstoff, den wir überhaupt kennen. Er lässt sich zwar durch die verschiedenen Agentien in die mannigfaltigsten Producte überführen; doch zeichnet er sich dadurch aus, dass er ohne Zersetzung sublimirbar ist und dass er den äusseren Einflüssen: Licht, Wärme, Feuchtigkeit u. s. w. den kräftigsten Widerstand leistet. In ihren übrigen Verhältnissen zeigen die Körper dieser Gruppe keinen besonders hervorzuhebenden Zusammenhang. Die stickstoffhaltigen thierischen Farbstoffe scheinen zwar wenigstens theilweise von einander abzuhängen oder gegenseitig in einander überführbar; doch befinden sich gerade auf diesem Gebiete unsere Kenntnisse auf einem so niedrigen Standpunkte, dass gegründete Schlüsse noch nicht gezogen werden können. Viele thierische Farbstoffe, wie z. B. die glänzenden prachtvollen Farbstoffe der Federn von Vögeln, der Flügeldecken von Käfern u. s. w., kennt man zur Zeit noch durchaus nicht.

Bis jetzt unterscheiden wir folgende stickstoffhaltige Farbstoffe:

1. Farbstoff des Indigos = $C^{16}H^{5}NO^{2}$
2. Chlorophyll = $C^{18}H^{9}NO^{8}$ (?)
3. Blutfarbstoff = $C^{44}H^{22}N^{3}O^{6}Fe$ (?)
4. Gallenfarbstoff = ($C^{32}H^{18}N^{2}O^{9}$ *Heintz*) (?)
5. Harnfarbstoff = (?).

1. Farbstoff des Indigos, Indigblau, Indinoxydul, Indigotin $= C^{16}H^{5}NO^{2}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Das Indigblau findet sich in der Natur nie fertig gebildet. Dagegen enthält der Saft sehr vieler Pflanzen einen farblosen Stoff in mehr oder weniger grosser Menge, der als das Chromogen (vergl. S. 303) des Indigblaus betrachtet werden kann, indem er schon durch Berührung mit der Luft oder durch einen Gährungsprocess in das letztere übergeht. (Man glaubt, dass das Indigweiss, welches unten bei den Zersetzungsproducten des Indigblaus beschrieben ist, das ursprüngliche Chromogen des Indigblaus sei, doch bedarf diese Ansicht noch einer entscheidenden Bestätigung.) Bis jetzt hat man das Chromogen des Indigblaus besonders in folgenden Pflanzen aufgefunden: *Indigofera tinctoria*, *Anis*, *disperma*, *argentea*, *coerulea*, *pseudotinctoria* und *hirsuta*; *Nerium tinctorium*; *Marsdenia tinctoria*; *Spilanthes tingens*; *Polygonum tinctorium* und *chinense*; *Galega tinctoria*: *Asclepias tingens*; *Amorpha fruticosa*; *Isatis tinctoria* und *lusitanica*; *Phajus grandiflorus*; *Bletra Tankervillae*; *Mercurialis perennis* u. a. m. Nach *Hassall* findet sich das Chromogen des Indigblaus sehr häufig auch im menschlichen Urine (solche Urine seien blass strohgelb, werden leicht trübe und alkalisch und besitzen ein niedriges specifisches Gewicht). Oft soll in krankhaftem Urin schon fertig gebildetes Indigblau enthalten sein.

Zur Darstellung des reinen Indigblaus wendet man stets den im Handel vorkommenden Indigo*) an. Nach

*) Der **Indigo** oder **Indig**, dieses dauerhafte blaue Farbmaterial, war schon den Alten unter dem Namen *Indicum* (aus Indien stammend) bekannt, wurde von denselben jedoch nur zum Malen benutzt und erst viel später, zuerst in Italien, zum Färben angewandt. Zur Gewinnung des Indigos dienen vorzüglich verschiedene Arten von *Indigofera*. So baut man in Ostindien, auf St. Domingo, Madagaskar u. s. w. hauptsächlich die *Indigofera tinctoria* an, welche sehr viel, aber keine vorzügliche Qualität von Indigo liefert. In denselben Ländern und in Amerika werden ferner cultivirt die *Indigofera disperma*, welche den geschätzten Guatimala-Indig giebt; die *Indigofera argentea*, aus welcher man wenig, aber ausgezeichneten Indigo gewinnt; die *Indigofera Anil*, welche eine Mittelsorte liefert; die *Indigofera pseudotinctoria*, welche den besten ostindischen Indigo geben soll u. s. w. — Die Aussaat der Indigpflanzen wird in Ostindien auf lockerem Boden, welcher im October oder November gepflügt worden ist, von Mitte März bis Anfang April besorgt. Viel Regen ist nachtheilig, Sonnenschein zuträglich. Die Pflanzen gedeihen rasch und sind schon in der Mitte des Juni bis zu Anfang des Juli zur Indigobereitung reif; oder in dem Stadium, wo sie den meisten Indigo liefern und wo sich eben ihre Blüthenknospen zu Blüthen entfalten. Sie werden nun geschnitten, sogleich frisch in die sogenannte Gährungsküpe geschichtet, mit Bambusrohr überdeckt, so dass sie sich nicht über die Küpe erheben können und mit Wasser übergossen. Sehr bald beginnt nun eine Gährung; es steigen weisse, dann graublaue, endlich tief purpurrothe Blasen in die Höhe, die Gährung wird stürmischer,

Fritsche verfährt man hierbei am besten auf folgende Weise: 4 Unzen fein gepulverter Indigo werden mit derselben Menge Traubenzucker oder Honig in eine 12 Pfund haltige Flasche

die Flüssigkeit steigt sehr, scheint gleichsam zu kochen und bedeckt sich mit einem dicken kupferfarbenem Schaume. Schon nach 12—15 Stunden ist diese Gährung vollendet; man lässt die Flüssigkeit, welche eine glänzendgelbe Farbe besitzt, in eine tiefer stehende Cisterne, die sogenannte Schlagküpe, ablaufen und arbeitet sie hier mit langen Schaufeln durch, so dass sie in beständiger Bewegung ist. Hierdurch wird einestheils die absorbirt gewesene Kohlensäure entbunden und entweicht unter Aufbrausen, anderntheils kommt das in der Flüssigkeit enthaltene Chromogen des Indigs mit der Luft in Berührung, absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in den Indigo, welcher sich als unlöslicher Körper, nachdem das Schlagen 1½ Stunden fortgesetzt worden, in kleinen Körnern zu Boden setzt, während die darüber stehende Flüssigkeit bei gut gelungener Gährung, wovon sehr viel abhängt, ganz klar und wie Madeirawein gefärbt ist. Hat sich der Indigo niedergeschlagen, so lässt man den grössten Theil der Flüssigkeit ablaufen und kocht dann den zurückbleibenden Brei einige Stunden lang auf, wodurch die Farbe feuriger und der grösste Theil des sogenannten Indigleimes (s. unten) entfernt wird. Die gekochte ölige Flüssigkeit wird nun auf Beutel geworfen, auf welchen der Indigo zurückbleibt, ausgepresst, in würfelförmige Stücke geschnitten und getrocknet wird. Sehr häufig wird die gegohrene Flüssigkeit der Indigpflanzen mit Kalkwasser vermischt und der Luft ausgesetzt; doch wird dann ein viel unreinerer sehr kalkhaltiger Indigo erhalten. Ausserdem bedient man sich auch noch anderer Methoden zur Indiggewinnung, deren Aufzählung jedoch in das Gebiet der reinen technischen Chemie gehört.

Der Indigo des Handels besitzt eine dunkelblaue oder mehr purpurviolette Farbe, nimmt beim Reiben mit einem harten glatten Körper einen metallischen Kupferglanz an, ist derb und von schwach muscheligem Bruche, geruch- und geschmacklos, leicht zerreiblich, in guter Qualität leichter als Wasser, mit Kalk vermischt schwerer; in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist er unlöslich.

Der Indigo ist ein Gemenge folgender verschiedener Substanzen: 1) **Indigblau** (s. dieses oben) ist der einzige zum Färben taugliche Bestandtheil und findet sich in den besten Sorten zu 45 Procent. Der Werth eines Indigs wird hiernach stets nach dessen Gehalt an Indigblau beurtheilt und alle Methoden, die man zur Werthbestimmung vorgeschlagen hat, stützen sich auf die Ermittelung der in einer Indigosorte vorkommenden Menge von Indigblau. In der neuesten Zeit hat der practische *Wittstein* die verschiedenen älteren und neuen in Vorschlag gebrachten **Indigproben** geprüft und empfiehlt folgende als die beste: 10 Gran Indigo werden erst mit Wasser und später mit 20 Gran Kalkhydrat möglichst fein und innig zerrieben; dann setzt man 40 Gran Eisenvitriol zu, reibt wieder und verdünnt den gleichförmigen Brei mit Wasser, bringt die Flüssigkeit in ein gewöhnliches 6—7 Unzen fassendes Medicinglas, spült alles mit Wasser nach und füllt die Flasche beinahe vollständig mit Wasser an, verschliesst dieselbe luftdicht und lässt sie unter öfterem Durchschütteln so lange stehen, bis aller Indigo reducirt und aufgelöst worden ist, was man an dem beim Schütteln nicht mehr blau sondern gelb gefärbten Schaum erkennt. Man lässt die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen sich klären (es ist zu bemerken, dass das Medicinglas nebst Korkstöpsel vor und nach dem Anfüllen gewogen werden muss, so dass man durch Abzug des Gewichtes vom leeren Glase das Gewicht des gesammten Inhaltes erfahren hat), giesst dann einen grösseren Theil derselben sorgfältig ab, so dass er klar bleibt (das Gewicht der abgegossenen Flüssigkeit erfährt man durch Wiederwägen des Glases mit dem Reste des Inhaltes und Abziehen des gefundenen Gewichtes von dem Gewichte der mit dem gesammten Inhalt erfüllten Flasche) und fällt aus der klar abgegossenen Lösuug das reine Indigblau durch Salzsäure, sammelt dasselbe auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit Wasser gut aus und bestimmt nach dem Trocknen sein Gewicht. Durch eine einfache Gleichung findet man dann leicht, wie viel Indigblau die ganze Flüssigkeit gegeben haben würde, was eben so viel sagen will, wie viel Indigblau die 10 Gran Indigo enthalten.

2. **Indigroth, Indigharz:** Dieser interessante Körper scheint in den *Indigofera*-Pflanzen schon fertig gebildet vorzukommen und begleitet das Indigblau im Indigo. Zu seiner Darstellung wird der käufliche Indig erst mit Säuren, dann mit Alkali ausgezogen und der hierbei bleibende Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, als dieser noch eine rothe Färbung besitzt. Die dunkelrothen alkoholi-

gebracht; in dieser mit 75procentigem Weingeist übergossen und hierzu eine Lösung von 6 Unzen höchst concentrirter Natronlauge in einer hinreichenden Menge heissem Weingeist

schen Lösungen werden zur Entfernung des Alkohols destillirt. In der Retorte scheidet sich das Indigroth aus. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, nochmals in Alkohol gelöst und durch Verdunsten der Lösung rein erhalten. Es ist ein schwarzbraunes, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht, in Alkohol und Aether in geringer Menge mit schöner tief dunkelrother Farbe lösliches Pulver. An der Luft erhitzt schmilzt das Indigroth, entzündet sich und verbrennt mit heller Flamme. In luftleeren Gefässen sublimirt ein Theil in farblosen Krystallen, die durch Salpetersäure augenblicklich wieder roth werden; ein anderer Theil zersetzt sich und verkohlt. Es ist wahrscheinlich, dass die farblosen Krystalle in naher Beziehung zu dem ursprünglichen Indigroth stehen, da sie so leicht wieder in das letztere oder wenigstens in eine mit demselben sehr ähnliche Substanz übergeführt werden können. Die Zusammensetzung des Indigrothes ist noch nicht bekannt.

3. **Indigbraun:** Auch das Indigbraun findet sich wahrscheinlich in den *Indigofera*-Arten schon fertig gebildet und zwar an Kalkerde oder an eine Pflanzensäure gebunden. Zu seiner Darstellung behandelt man den Indigo erst mit Säure (s. Indigleim) und dann erwärmt man ihn mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat gelinde. Die Masse wird sogleich schwarz und locker; die alkalische von dem ungelöst gebliebenen Indigo getrennte Flüssigkeit wird mit überschüssiger Schwefelsäure neutralisirt und angesäuert, wobei das Indigbraun ausfällt. Es wird auf einem Filter gesammelt, etwas ausgewaschen, in kohlensaurem Ammoniak gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand, welcher grösstentheils aus dem sogenannten **Indiggrün,** einem Gemenge von Indigblau und Indigbraun besteht, in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Schwefelsäure unreines Indigbraun gefällt, welches durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt, wobei es sich mit dem Baryt verbindet, noch mehr gereinigt werden kann; doch war es bis jetzt nicht möglich, ein ganz reines Indigbraun abzuscheiden. Das Indigbraun ist ein braunes, fast geschmackloses, neutral reagirendes Pulver; es soll Stickstoff enthalten, ist in Wasser wenig löslich, lässt sich leicht mit Säuren zu schwer löslichen, und ebenso auch mit Basen vereinigen. Es sättigt die Alkalien vollständig und bildet mit Kali und Natron in Wasser leicht lösliche Verbindungen, mit den übrigen Alkalien und Metalloxyden dagegen nicht oder sehr schwer lösliche. Beim Erhitzen wird es weich, quillt auf, verbreitet einen unangenehmen Geruch und verbrennt mit Flamme.

4. **Indigleim:** Der Indigleim kann aus dem Indigo am besten durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren der erhaltenen Lösung, Sättigen der abfiltrirten Flüssigkeit mit kohlensaurer Kalkerde, Trennen des ausgeschiedenen schwefelsauren Kalkes und Eindampfen der Lösung, welche den Indigleim enthält, erhalten werden. Derselbe ist eine durchsichtige, in Wasser leicht lösliche, fleischbrühähnlich schmeckende, hellbraune, glänzende, amorphe, firnissartige Masse, welche in ihren übrigen Eigenschaften sehr mit dem Pflanzenleime (s. S. 702) übereinstimmen soll.

Die Anwendung des Indigos zum Blaufärben ist allgemein bekannt. Da derselbe jedoch für sich in Wasser unlöslich ist und nur im aufgelösten Zustande in die organische Faser (Baumwolle, Flachs, thierische Wolle, Seide) einzudringen vermag, so hat man verschiedene Mittel vorgeschlagen, um ihn in eine zweckmässige Lösung zu versetzen. Solche Indiglösungen nennt man **Küpen** und man unterscheidet je nach der Behandlung des Indigos hauptsächlich: 1) die warme Küpe, welche dargestellt wird, indem man feingemahlenen Indigo mit Fermenten, desoxydirenden Substanzen (gährendem Waid [*Isatis tinctoria*], Wau, Zuckersyrup u. s. w.) und gebranntem Kalk oder Pottasche behandelt. Das im Indigo enthaltene Indigblau geht dann in das farblose in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Indigweiss (s. dieses) über und bildet eine gelbe Lösung, in welche die zu färbenden Stoffe mehrmals eingetaucht und hernach an der Luft getrocknet werden. Das aufgesogene Indigweiss geht nun durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wieder in Indigblau über, welches auf der Faser der Stoffe sehr innig haften bleibt. 2) Die kalte Küpe, welche durch Behandlung von fein vertheiltem Indigo mit Wasser, Aetzkalk und schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt wird. Durch die Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxyduls wird das Indigblau ebenfalls in Indigweiss übergeführt, welches mit dem Aetzkalk eine gelbe Lösung bildet, mit welcher die zu färbenden Zeuge getränkt und der Luft ausgesetzt werden. 3) Die Indigcomposition, wird durch Auflösen des Indigs in

gesetzt. Die Flasche wird nun noch vollständig mit heissem Weingeist angefüllt, heftig geschüttelt, gut verkorkt und der Ruhe überlassen. Es entsteht eine klare, schön rothe Flüssigkeit, welche hauptsächlich an Natron gebundenes, aus dem Indigblau des Indigs durch die Einwirkung des Traubenzuckers erzeugtes Indigweiss enthält. Diese wird mit einem Heber abgezogen und in einer grösseren, lose verschlossenen Flasche der allmäligen Wirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich unter Sauerstoffabsorption reines Indigblau ausscheidet, welches erst mit heissem Weingeist, später mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Oder man bringt nach *Crum* guten Indigo zwischen zwei höchstens $^3/_8$ Zoll von einander entfernte Deckel von Platintiegeln, erhitzt den unteren Deckel, auf welchem der Indigo liegt, so lange durch eine Weingeistlampe, als noch ein Zischen erfolgt, entfernt dann die Lampe. Der obere Deckel ist nun mit sublimirtem, krystallinischem Indigblau bedeckt, welches durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol noch von mechanisch anhängendem brenzlichen Oele und Indigroth gereinigt wird. Gewöhnlich wird auch das Indigblau durch Behandeln des Indigos mit schwefelsaurem Eisenoxydul (s. Anm. Indigprobe und Indigküpe) dargestellt.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das reine Indigblau ist entweder amorph und erscheint dann als ein dunkelblaues Pulver, oder es ist krystallinisch, dunkelblau, zeichnet sich aber durch seinen eigenthümlichen, besonders im Sonnenlichte schön hervortretenden Kupferglanz aus. Das durch Sublimation dargestellte Indigblau erscheint in vierseitigen rectangulären Prismen. Das Indigblau ist vollständig indifferent, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien unauflöslich, bei 290° ohne Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen flüchtig, wobei kein Rückstand bleibt. Wird es in offenen Gefässen erhitzt, so verdampft es vollständig in durchsichtigen purpurrothen Dämpfen. Sein spec. Gew. ist = 1,35. Die Constitution des Indigblaus ist zur Zeit noch nicht bestimmt ermittelt; merkwürdig ist aber die nahe Beziehung, welche das Indigblau zu den Körpern zeigt, in welchen die

der 4—5fachen Menge von rauchendem Nordhäuservitriolöl gewonnen, wobei Indigschwefelsäure entsteht und sich eine undurchsichtige, dicke, dunkel schwarzblaue Flüssigkeit bildet, aus welcher sich auf Zeuge, die vorher mit Alaun gekocht worden, die Indigschwefelsäure niederschlägt. Das auf diese Weise dargestellte Blau heisst Sächsisch Blau.

Radicale Benzoyl oder Spiroyl (vergl. Benzoësäure, S. 231 und Spiroylsäure, S. 251) vorkommen. Das Indigblau scheint bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus wenigstens theilweise in Indigweiss übergeführt zu werden, welches durch den Harn wieder entfernt wird.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Indigblau ist für sich sehr beständig, es hält sich unverändert an der Luft, selbst durch Sonnenlicht erleidet es nur geringe Bleichung. Es lässt sich wie schon erwähnt ohne Zersetzung destilliren. Nur wenn es plötzlich sehr stark erhitzt wird, so erleidet es wenigstens theilweise eine Veränderung, hinterlässt einen kohligen Rückstand und giebt ein öliges, alkalisch riechendes Product, in welchem Anilin (s. dieses) vorkommen soll.

Eine der wichtigsten, besonders für die Anwendung zum Färben bedeutungsvollsten Zersetzungen des Indigblaus ist die leichte Ueberführbarkeit desselben in das in Alkalien lösliche **Indigweiss, Leucindigin, Indigin, Indiginsäure** = $C^{16}H^{6}NO^{2}$, welches sich von dem Indigblau nur durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet und als Indigblauhydrür = $H + C^{16}H^{5}NO^{2}$ betrachtet werden kann *(Dumas)*. Nach *Liebig* entsteht das Indigweiss dagegen aus dem Indigblau durch Austreten von 1 Aeq. Sauerstoff und Hinzutreten von 1 Aeq. Wasser und ist dann das Hydrat von desoxydirtem Indigblau = $HO, C^{16}H^{5}NO$. Das Indigweiss bildet sich stets, wenn sogenannte Reductionsmittel, besonders schwefligsaure Salze, phosphorigsaure Salze, Eisenoxydulsalze (schwefelsaures Eisenoxydul), Schwefelalkalien, Schwefelantimon, Schwefelarsen, Phosphoralkalien (Phosphorcalcium), Zink, Eisen oder Zinn mit verdünnten Mineralsäuren, Zucker oder andere organische Substanzen, welche leicht Sauerstoff aufnehmen u. s. w. mit in Wasser zertheiltem Indigblau bei abgehaltener Luft in Berührung gebracht werden, besonders wenn zugleich noch starke Basen, wie Kali, Natron oder Kalk, welche sich mit dem entstehenden Indigweiss sogleich zu einer löslichen Verbindung vereinigen, zugegen sind. Die Darstellung des Indigweisses geschieht am besten auf folgende Weise. Man bereitet sich durch Behandeln von Indigblau mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Wasser und Kalkmilch in verschlossenen Gefässen zunächst die alkalische Lösung von Indigweiss, die sogenannte kalte Küpe (vergl. Anmerk. S. 727), giesst diese in eine Flasche, in welcher sich ein Gemenge von Salzsäure und schwefligsaurem Ammoniak befindet, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem schwefligsaurem Ammoniak aus und trocknet ihn bei 100° in einem Wasserstoffgasstrome. Zurück bleibt das reine Indigweiss, eine seidenglänzende, grünlichweisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe lösliche, Reactionspapiere nicht verändernde, krystallinische Substanz. Es zeichnet sich besonders durch seine grosse Fähigkeit aus, an der Luft Sauerstoff zu absorbiren, sich blau oder purpurn zu färben und wieder in Indigblau überzugehn. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt erfolgt diese Umwandlung augenblicklich,

gesetzt. Die Flasche wird nun noch vollständig mit heissem Weingeist angefüllt, heftig geschüttelt, gut verkorkt und der Ruhe überlassen. Es entsteht eine klare, schön rothe Flüssigkeit, welche hauptsächlich an Natron gebundenes, aus dem Indigblau des Indigs durch die Einwirkung des Traubenzuckers erzeugtes Indigweiss enthält. Diese wird mit einem Heber abgezogen und in einer grösseren, lose verschlossenen Flasche der allmäligen Wirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich unter Sauerstoffabsorption reines Indigblau ausscheidet, welches erst mit heissem Weingeist, später mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Oder man bringt nach *Crum* guten Indigo zwischen zwei höchstens $^3/_8$ Zoll von einander entfernte Deckel von Platintiegeln, erhitzt den unteren Deckel, auf welchem der Indigo liegt, so lange durch eine Weingeistlampe, als noch ein Zischen erfolgt, entfernt dann die Lampe. Der obere Deckel ist nun mit sublimirtem, krystallinischem Indigblau bedeckt, welches durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol noch von mechanisch anhängendem brenzlichen Oele und Indigroth gereinigt wird. Gewöhnlich wird auch das Indigblau durch Behandeln des Indigos mit schwefelsaurem Eisenoxydul (s. Anm. Indigprobe und Indigküpe) dargestellt.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das reine Indigblau ist entweder amorph und erscheint dann als ein dunkelblaues Pulver, oder es ist krystallinisch, dunkelblau, zeichnet sich aber durch seinen eigenthümlichen, besonders im Sonnenlichte schön hervortretenden Kupferglanz aus. Das durch Sublimation dargestellte Indigblau erscheint in vierseitigen rectangulären Prismen. Das Indigblau ist vollständig indifferent, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien unauflöslich, bei 290° ohne Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen flüchtig, wobei kein Rückstand bleibt. Wird es in offenen Gefässen erhitzt, so verdampft es vollständig in durchsichtigen purpurrothen Dämpfen. Sein spec. Gew. ist = 1,35. Die Constitution des Indigblaus ist zur Zeit noch nicht bestimmt ermittelt; merkwürdig ist aber die nahe Beziehung, welche das Indigblau zu den Körpern zeigt, in welchen die

der 4—5fachen Menge von rauchendem Nordhäuservitriolöl gewonnen, wobei Indigschwefelsäure entsteht und sich eine undurchsichtige, dicke, dunkel schwarzblaue Flüssigkeit bildet, aus welcher sich auf Zeuge, die vorher mit Alaun gekocht worden, die Indigschwefelsäure niederschlägt. Das auf diese Weise dargestellte Blau heisst Sächsisch Blau.

Radicale Benzoyl oder Spiroyl (vergl. Benzoësäure, S. 231 und Spiroylsäure, S. 251) vorkommen. Das Indigblau scheint bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus wenigstens theilweise in Indigweiss übergeführt zu werden, welches durch den Harn wieder entfernt wird.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Indigblau ist für sich sehr beständig, es hält sich unverändert an der Luft, selbst durch Sonnenlicht erleidet es nur geringe Bleichung. Es lässt sich wie schon erwähnt ohne Zersetzung destilliren. Nur wenn es plötzlich sehr stark erhitzt wird, so erleidet es wenigstens theilweise eine Veränderung, hinterlässt einen kohligen Rückstand und giebt ein öliges, alkalisch riechendes Product, in welchem Anilin (s. dieses) vorkommen soll.

Eine der wichtigsten, besonders für die Anwendung zum Färben bedeutungsvollsten Zersetzungen des Indigblaus ist die leichte Ueberführbarkeit desselben in das in Alkalien lösliche **Indigweiss, Leucindigin, Indigin, Indiginsäure** = $C^{16}H^6NO^2$, welches sich von dem Indigblau nur durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet und als Indigblauhydrür = H + $C^{16}H^5NO^2$ betrachtet werden kann *(Dumas)*. Nach *Liebig* entsteht das Indigweiss dagegen aus dem Indigblau durch Austreten von 1 Aeq. Sauerstoff und Hinzutreten von 1 Aeq. Wasser und ist dann das Hydrat von desoxydirtem Indigblau = HO, $C^{16}H^5NO$. Das Indigweiss bildet sich stets, wenn sogenannte Reductionsmittel, besonders schwefligsaure Salze, phosphorigsaure Salze, Eisenoxydulsalze (schwefelsaures Eisenoxydul), Schwefelalkalien, Schwefelantimon, Schwefelarsen, Phosphoralkalien (Phosphorcalcium), Zink, Eisen oder Zinn mit verdünnten Mineralsäuren, Zucker oder andere organische Substanzen, welche leicht Sauerstoff aufnehmen u. s. w. mit in Wasser zertheiltem Indigblau bei abgehaltener Luft in Berührung gebracht werden, besonders wenn zugleich noch starke Basen, wie Kali, Natron oder Kalk, welche sich mit dem entstehenden Indigweiss sogleich zu einer löslichen Verbindung vereinigen, zugegen sind. Die Darstellung des Indigweisses geschieht am besten auf folgende Weise. Man bereitet sich durch Behandeln von Indigblau mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Wasser und Kalkmilch in verschlossenen Gefässen zunächst die alkalische Lösung von Indigweiss, die sogenannte kalte Küpe (vergl. Anmerk. S. 727), giesst diese in eine Flasche, in welcher sich ein Gemenge von Salzsäure und schwefligsaurem Ammoniak befindet, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem schwefligsaurem Ammoniak aus und trocknet ihn bei 100° in einem Wasserstoffgasstrome. Zurück bleibt das reine Indigweiss, eine seidenglänzende, grünlichweisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe lösliche, Reactionspapiere nicht verändernde, krystallinische Substanz. Es zeichnet sich besonders durch seine grosse Fähigkeit aus, an der Luft Sauerstoff zu absorbiren, sich blau oder purpurn zu färben und wieder in Indigblau überzugehn. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt erfolgt diese Umwandlung augenblicklich,

im trockenen Zustande langsamer. Das Indigweiss entsteht auch häufig bei der Einwirkung von Fermenten auf Indigblau. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass es sich in den indigoliefernden Pflanzen als Chromogen des Indigblaus schon fertig gebildet vorfindet und zwar verbunden mit Basen, doch fehlen zur Zeit noch genaue Nachweise hierüber.

Das Indigweiss färbt sich bei allmäligem Erhitzen bei Luftzutritt plötzlich dunkel purpurroth und verflüchtigt sich dann in höherer Temperatur als Indigblau. — Mit Säuren ist es nicht verbindbar. Von rauchender Schwefelsäure wird es sogleich zu einer dunkel purpurnen Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser blau wird und nun eine nicht näher untersuchte gepaarte Schwefelsäure enthält. Chlorwasser verwandelt das Indigweiss wahrscheinlich in Chlorisatin (s. dieses).

Besonders ausgezeichnet ist das Indigweiss durch seine Verbindbarkeit mit den Basen; es verhält sich gegen diese wie eine Säure, doch werden seine Verbindungen alle durch die Einwirkung der Luft zerstört und aus denselben das reine Indigblau wieder abgeschieden. Die Verbindungen mit den Alkalien bilden sich leicht beim Auflösen von Indigweiss in denselben; sie sind sämmtlich nur in der wässerigen Lösung bekannt und erscheinen als hellgelb bis brandgelb gefärbte Flüssigkeiten, aus welchen an der Luft sogleich Indigblau niederfällt. Die Verbindungen mit den übrigen Metalloxyden sind im reinen Zustande meistens rein weiss, färben sich aber an der Luft augenblicklich blau und geben beim Erhitzen ein Sublimat von Indigblau.

Indigblau mit Salpetersäure:

Je nachdem man auf reines Indigblau verdünntere oder concentrirtere Salpetersäure längere oder kürzere Zeit einwirken lässt, erhält man folgende verschiedene Producte:

1. **Isatin** $= C^{16}H^5NO^4$. Dieser Körper enthält nur 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Indigblau; er bildet sich, wenn man fein zerriebenes mit Wasser zu einem Brei vertheiltes Indigblau so lange mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, bis es seine blaue Farbe verloren hat. Es scheiden sich dann rothe, warzenförmige Krystalle von Isatin aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt werden. Leichter erhält man das Isatin, wenn man Indigblau mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure bis nahe zum Sieden erhitzt; es löst sich dann mit gelbbrauner Farbe auf und beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich Isatin aus, welches ebenfalls durch Umkrystallisiren noch gereinigt wird.

Das reine Isatin krystallisirt in kleineren gelbrothen oder grösseren morgenrothen, glänzenden, rhombischen Prismen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter mit dunkelrother Farbe löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten gewöhnlich in langen Nadeln aus. Auch in Weingeist ist es sehr leicht löslich und in dieser Lösung ertheilt es nach *Erdmann*, der Haut einen sehr fest anhaftenden, unangenehmen Geruch. Im trockenen Zustande ist es geruchlos.

Das Isatin lässt sich leicht durch verschiedene Agentien in neue Producte überführen. Wird es für sich in einem verschlossenen Raume erhitzt, so sublimirt nur ein Theil desselben unzersetzt, ein anderer Theil zersetzt sich und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Es ist mit heller Flamme brennbar.

Vertheilt man Isatin in siedendem Wasser und leitet man während des Kochens bei directem Sonnenlichte Chlorgas in die Flüssigkeit, so bilden sich orangegelbe Krystalle von **Chlorisatin** $= C^{16}H^4ClNO^4$. Man kann dasselbe Product auch direct aus dem Indigblau darstellen, wenn man zu in Wasser vertheiltem Indigblau einen Strom von Chlorgas leitet, wobei sich neben Chlorisatin jedoch noch andere Producte (s. unten Indigblau und Chlor) bilden. Von diesen wird das ausgeschiedene Chlorisatin durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

Das Chlorisatin erscheint in durchsichtigen, schön orangegelben, glänzenden, vierseitigen Prismen oder kleinen Blättchen; es ist geruchlos, von bitterm Geschmack, in kaltem Wasser kaum, in siedendem etwas mehr, in heissem Alkohol ziemlich leicht mit tief orangegelber Farbe löslich; sein Staub reizt zum Niessen, seine alkoholische Lösung ertheilt der Haut einen anhaftenden unangenehmen Geruch. Es wirkt nicht auf Reactionspapiere, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe; an der Luft erhitzt schmilzt es und stösst eigenthümlich riechende Dämpfe aus; es lässt sich entzünden und verbrennt mit heller etwas grünlicher Flamme. Durch Salpetersäure wird es unter lebhafter Einwirkung und Bildung von Oxalsäure und andern nicht näher bekannten Producten oxydirt. Chlorgas in eine heisse weingeistige Lösung desselben geleitet, verwandelt es in Chlorspirolsäure (s. S. 253). Wässeriges Ammoniak verwandelt das Chlorisatin in verschiedene amorphe noch nicht genau bekannte Substanzen und löst dasselbe mit rother Farbe auf. Wasserfreies Ammoniak in eine weingeistige Lösung von Chlorisatin geleitet, scheidet nach einiger Zeit **Imachlorisaten** = $C^{16}H^{5}ClN^{2}O^{2}$ in sechsseitigen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in siedendem Wasser und Alkohol wenig, in Aether nicht löslichen Blättchen aus. Kocht man das Chlorisatin lange mit Weingeist und Ammoniak, so scheiden sich nach längerem Stehen braune rundliche Körner von **Imachlorisatin** = $C^{32}H^{9}Cl^{2}N^{3}O^{6}$ aus. Vermischt man eine weingeistige Lösung von Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so scheidet sich ein weisses, besonders in kochendem Alkohol lösliches Pulver, das **Chlorisatyd** = $C^{16}H^{5}ClNO^{4}$ aus. Dieses löst sich in Kali unter Zersetzung mit gelber Farbe und aus der Lösung schlägt sich **chlorisatinsaures Kali** = $KO, C^{16}H^{5}ClNO^{5}$ als hellgelbes, metallisch perlmutterglänzendes, intensiv bitter schmeckendes, in Wasser leichter, in siedendem Alkohol schwieriger lösliches, beim Erhitzen sich plötzlich zersetzendes Pulver nieder. Dasselbe bildet sich auch, wenn man Chlorisatin in der Wärme in concentrirter Kalilauge auflöst. Seine Lösung giebt mit den übrigen Metalloxydsalzen, gelbe Niederschläge von chlorisatinsaurem Metalloxyd. Die reine **Chlorisatinsäure** ist nicht bekannt. Vermischt man aber eine weingeistige Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak, so fällt schwefelsaures Kali nieder und in der von diesem getrennten Flüssigkeit ist **chlorisatinsaures Ammoniak**, dessen Lösung sich aber beim Eindampfen zerlegt und einen in Weingeist leicht löslichen, gelben, pulverförmigen Körper, das **Chlorisamid** = $C^{16}H^{6}ClN^{2}O^{3}$, zurücklässt; wird dieses mit verdünnter Kalilauge erwärmt und die gebildete Lösung sorgfältig mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich eine schön roth gefärbte, in Säuren mit violetter Farbe lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige, mit Basen verbindbare Substanz aus, die **Chlorisamsäure** = $C^{32}H^{11}Cl^{2}N^{3}O^{8}$. — Ausser dem bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf Chlorisatin niederfallenden Chlorisatyd entsteht zugleich noch beim Versetzen der von diesem getrennten Mutterlauge mit Salzsäure ein gelber Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser zu **Chlorisatydsäure** = $C^{16}H^{6}ClNO^{5}$ (?), einer gelben, pulverförmigen, mit Basen verbindbaren Substanz, und zu **Chlorindin** = $C^{16}H^{5}ClNO^{3}$, einem schmutzig violetten, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Pulver zerfällt. Zugleich soll auch **Chlorhydrindin** gebildet werden. — Leitet man durch eine weingeistige Auflösung von Chlorisatin Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich **Sulfochlorisatyd** = $C^{16}H^{5}ClNS^{5}$ (?) als weisses Pulver aus. — Wird Chlorisatin mit Wasser und Kalihydrat erwärmt, so scheidet sich erst chlorisatinsaures Kali aus (s. oben), später entweichen Wasserstoffgas und Ammoniakgas und es destillirt Chloranilin (s. Zersetzungen des Anilins). — Leitet man in eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali schweflige Säure, so scheidet sich ein gelbes, faserig-blättriges Salz, das **chlorisatinschwefligsaure Kali** = $KO + 2(C^{16}H^{4}ClNO^{4}, SO^{2})$ aus.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Brom mit Isatin, so entsteht das **Bromisatin** = $C^{16}H^{4}BrNO^{4}$, welches in seinen Eigenschaften und Zersetzungen völlig mit dem Chlorisatin übereinstimmt. Es bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Brom auf Indigblau (s. unten).

Behandelt man das Isatin mit Ammoniak, so entsteht eine ganze Reihe von neuen eigenthümlichen Producten, welche besonders von *Laurent* näher untersucht worden sind. 1) **Imasatin** = $C^{16}H^{6}N^{2}O^{2}$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine heisse Lösung von Isatin in wasserfreiem Alkohol, welche noch überschüssiges Isatin enthält und bildet schöne, dunkelgelbe, geruchlose, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol ziemlich lösliche, beim Kochen mit Salzsäure zu Ammoniak und Isatin zerfallende, gerade, rechtwinklige Prismen. Befeuchtet man das Imasatin mit gewöhnlichem Weingeist und leitet man zu dieser Masse so lange einen Strom von wasserfreiem Ammoniak, bis sich Alles gelöst hat, so scheiden sich zuerst glänzende Krystalle aus von **Isatimid** = $C^{48}H^{17}N^{5}O^{8}$, welche gelbe, in Wasser unlösliche Tafeln sind, aus welchen durch Säuren Isatin

ausgeschieden wird. — Beim Verdunsten der vom Isatimid getrennten Lösung erhält man ferner einen gelben flockigen Körper, das **Isatilin** = $C^{48}H^{16}N^{4}O^{10}$, und beim Verdünnen der letzten Mutterlauge mit Wasser fällt endlich ein orangerother, krystallinischer, nicht genau analysirter Körper, **Amisatin,** zu Boden. 2) **Imasetin** = $C^{32}H^{11}N^{3}O^{6}$ entsteht, wenn man eine mit überschüssigem Isatin versetzte Lösung von Isatin in gewöhnlichem Weingeist mit wässerigem Ammoniak vermischt und die dunkel carminrothe Flüssigkeit mehrere Tage bei 40—50° stehen lässt, wobei sich Imasetin als grauer krystallinischer Körper ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in gelben Prismen erhalten wird, die sich dann nicht mehr in Alkohol lösen und in der Hitze zersetzt werden. 3) **Isamsäure** = $C^{32}H^{12}N^{3}O^{7}$ bildet sich gewöhnlich zugleich mit Imasetin, wenn man Isatin einige Stunden mit wässerigem Ammoniak in Berührung lässt. Rein kann man die Isamsäure am besten durch Zersetzung der weingeistigen Lösung von saurem isatinsaurem Kali (s. unten) mit schwefelsaurem Ammoniak, Trennen der gebildeten Lösung von zweifach isatinsaurem Ammoniak von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali, Eindampfen bis zur Syrupdicke und Sättigen mit Salzsäure, wodurch die reine Isamsäure ausgefällt wird. Diese krystallisirt in prachtvoll rothen, glänzenden, rhombischen, in kochendem Weingeist schwer, in Aether leicht löslichen, sechsseitigen Tafeln; in Salpetersäure löst sie sich mit violetter schnell in gelb übergehender Farbe. Wird sie mit Brom behandelt, so zerfällt sie unter Bildung von Bromwasserstoff zu dem sogenannten **Indelibrom** = $C^{32}H^{8}Br^{4}N^{3}O^{8}$, einem gelben, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Pulver. — Concentrirte Salzsäure löst die Isamsäure mit violetter Farbe; verdünnte Salzsäure zersetzt dieselbe zu Ammoniak und Isatin. Die Isamsäure kann sich mit den Alkalien zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen, gelb gefärbten Salzen vereinigen; die übrigen Salze sind meistens unlöslich. — Das **isamsaure Ammoniak** krystallisirt in kleinen Nadeln, welche beim Erwärmen unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser in **Amasatin, Isamamid** = $C^{32}H^{14}N^{4}O^{6}$, einen pulverförmigen, geruch- und geschmacklosen, schön gelben Körper übergehen, der sich beim Kochen mit Wasser wieder in isamsaures Ammoniak verwandelt und in Salpetersäure mit violetter bald gelb werdender Farbe auflöslich ist.

Setzt man zu einer warmen, concentrirten Lösung von Isatin in Alkohol Schwefelwasserstoff-Ammoniak und lässt die Mischung einige Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen, so scheidet sich ein krystallinischer, blassgrauer, geruch- und geschmackloser, in Wasser nicht, in heissem Alkohol und Aether wenig löslicher Körper, das **Isatyd** = $C^{16}H^{6}NO^{4}$, aus. Das Isatyd ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; durch Salpetersäure wird es erst in ein violettes Pulver verwandelt und dann mit gelber Farbe gelöst. Es kann auch in grösserer Menge dargestellt werden, wenn man gepulvertes Isatin in einem Kolben mit viel Wasser, wenig Schwefelsäure und einem blanken Zinkbleche erwärmt, wobei es sich krystallinisch ausscheidet. Besonders interessant ist, dass das Isatyd, welches sich zum Isatin verhält, wie das Indigweiss zum Indigblau, durch die Einwirkung von Kali in mehrere andere Körper übergeführt wird: 1) in **Indin** = $C^{32}H^{10}N^{2}O^{4}$, ein dunkelrosenrothes, in Wasser unlösliches, in der Hitze sich zersetzendes Pulver, welches sich auch bei der Einwirkung von Kali auf Sulfisatin (s. unten) bildet. Wird das Indin mit wenig Alkohol versetzt, schwach erwärmt und mit einer heissen concentrirten Lösung von Kali in Alkohol versetzt, so bildet sich eine schwarze Auflösung, aus welcher sich kleine schwarze Krystalle, **indinsaures Kali** = $KO, C^{32}H^{9}N^{2}O^{3}$, abscheiden. — Kocht man Indin einige Zeit mit Salpetersäure, so geht es in ein glänzendes, violettrothes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, **Nitrindin** = $C^{32}H^{8}2(NO^{4})N^{2}O^{4}$, über; 2) in **Hydrindin, Indyd** = $C^{64}H^{22}N^{4}O^{10}$, ein in weissen, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol wenig löslichen Prismen krystallisirender Körper, der sich auch beim Behandeln von Indin oder Sulfisatyd (s. unten) mit alkoholischer Kalilösung bildet, wobei sich zunächst **Hydrindinkali** = $KO, C^{64}H^{21}N^{4}O^{9}$ ausscheidet, welches sich bei längerem Liegen in Wasser allmälig zersetzt und das reine Hydrindin als weisses Pulver zurücklässt.

Leitet man nach *Erdmann* durch eine alkoholische Lösung von Isatin Schwefelwasserstoffgas, so entsteht erst eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich allmälig unter Ausscheidung von Schwefel trübt und beim Vermischen mit Wasser, nachdem sie vorher filtrirt worden, einen gelbweissen flockigen Körper absetzt; lässt man sie aber vor dem Wasserzusatz am Lichte stehen, so färbt sie sich röthlich und Wasser scheidet dann einen braunrothen bis gelblichgrauen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in warmem Alkohol und Aether leicht löslichen, in der Hitze sich zersetzenden Körper, das **Sulfisatin** = $C^{16}H^{6}NO^{2}S^{2}$, aus. Das Sulfisatin wird durch Salpetersäure, Chlor, Brom und Schwefelsäure zersetzt. Tröpfelt man zu seiner weingeistigen Lösung eine weingeistige Kalilösung, so fällt ein weisser, krystallinischer, geruch- und geschmackloser, in

Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr wenig löslicher Körper, das **Sulfisatyd** $= C^{16}H^{6}NO^{3}S$, nieder. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen; durch Salpetersäure wird es in ein violettes Pulver (Nitrindin?), durch Erwärmen mit Kalilauge in unterschwefligsaures Kali und Hydrindinkali (s. oben) übergeführt. — Uebergiesst man trockenes Sulfisatin mit concentrirter Kalilauge, so bilden sich Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kali, rosenrothes Indin (s. oben), und nach *Laurent* entsteht beim Kochen von Sulfisatin mit Kalilauge, ein durch Salzsäure aus der Lösung in gelben Flocken fällbarer, in microscopischen, sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirender, mit dem Indin polymerer Körper, das **Flavindin.** — Setzt man eine weingeistige Auflösung von Sulfisatin zu einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak und erhitzt zum Kochen, so bildet sich neben Indin und Isatin zugleich ein in hellgelben, in Wasser sehr leicht löslichen, ziemlich beständigen, rectangulären Tafeln krystallisirender Körper, das **sulfisatinsaure Ammoniak.** Ausser diesem scheidet sich beim Kochen des Sulfisatins mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak zugleich noch ein weisser, krystallinischer, in Alkohol fast unlöslicher Körper, das **Isaten** $= C^{16}H^{6}NO^{3}$ aus, welches beim Kochen mit Wasser zu Isatin und Indin zerfällt.

Das Isatin löst sich in Kalilauge mit dunkelrother Farbe zu **Isatin-Kali** auf, aus welcher Lösung Salzsäure wieder unverändertes Isatin ausfällt. Wird aber die Lösung erhitzt und einige Zeit hingestellt, so wird sie hellgelb und man erhält farblose, durchsichtige, harte Prismen von in Wasser und Alkohol löslichem **isatinsaurem Kali** $= KO, C^{16}H^{6}NO^{5}$ (?). Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein weisser Niederschlag von **isatinsaurem Silberoxyd** $= AgO, C^{16}H^{6}NO^{5}$, welches sich in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und daraus beim Erkalten in blättrigen Krystallen niederfällt. Versetzt man die Lösung von isatinsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd, so fällt ein weisser Niederschlag, **isatinsaures Bleioxyd,** zu Boden, und wird dieses in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die von dem Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet, so bleibt die reine **Isatinsäure** $= C^{16}H^{6}NO^{5}$ als weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches, wenig krystallinisches, flockiges Pulver zurück, welches sich beim Kochen mit Wasser zersetzt und in Isatin übergeht. — Sättigt man eine Lösung von isatinsaurem Kali mit schwefligsaurem Gase oder kocht man Isatin so lange mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali, bis es verschwunden ist, so krystallisirt **isatinschwefligsaures Kali** $= KO, C^{16}H^{5}NO^{4}, 2SO^{2}$ in langen, blassgelben, lebhaft glänzenden, in Wasser ziemlich, in heissem Weingeist leicht löslichen Blättchen heraus. Dieses Salz zersetzt sich beim Erhitzen; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es schweflige Säure, während sich Isatin ausscheidet. Durch Chlor wird es in Schwefelsäure und Chlorisatin verwandelt. Die reine isatinschweflige Säure, sowie andere Salze derselben sind nicht bekannt. — Wird reines Isatin mit einer sehr concentrirten Kalilauge destillirt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und das Destillat enthält Anilin (s. dieses).

Das Isatin kann sich mit verschiedenen Metalloxyden vereinigen. Seine Verbindung mit Silberoxyd ist z. B. ein krystallinisches carminrothes Pulver.

2. **Nitrospiroylsäure** (s. S. 253). Diese Säure bildet sich, wenn man das Indigblau längere Zeit mit Salpetersäure erwärmt, wobei zugleich Kohlensäuregas entweicht.

3. **Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Nitrophenissäure, Chrysolepinsäure, Trinitrospirolsäure, Kohlenstickstoffsäure, Indigbitter, Weltersbitter** $= C^{12}H^{3}N^{3}O^{14} = HO, C^{12}H^{2}3(NO^{4})O$. Die Pikrinsäure ist das Endproduct der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf das Indigblau. Sie ist eine der wichtigsten und interessantesten Nitrosäuren und bildet sich beim Behandeln sehr vieler verschiedener Körper mit Salpetersäure. Sie entsteht z. B. wenn man Salpetersäure auf spiroylige Säure (s. S. 249), Spiroylsäure (s. S. 253), Saligenin oder Salicin (s. S. 349), Zweige von *Populus nigra* und *balsamifera* (s. S. 352), Anisol (s. S. 259), Anissäure (s. S. 260), Coumarin (s. S. 268), Aloin (s. S. 358), Steinkohlentheer u. s. w. einwirken lässt. Auch beim Erhitzen von Seide mit concentrirter Salpetersäure soll sie sich in grosser Menge bilden. Zu ihrer Darstellung benutzt man gewöhnlich entweder Indigo oder Aloë (s. S. 357). Am leichtesten kann man

sie aber rein erhalten, wenn man **Spirol** (s. S. 253) einige Zeit mit Salpetersäure kocht und die sich ausscheidende Pikrinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Will man sie aus Indigblau oder käuflichem **Indigo** darstellen, so erhitzt man in einem geräumigen Glaskolben 18—20 Thle. Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. bis nahe zum Sieden und trägt hierein nach und nach 1½ Thle. gröblich gepulverten Indigo, so dass man erst dann wieder eine neue Menge hinzufügt, wenn die frühere ganz verschwunden ist. Es bildet sich hierbei unter Entwicklung von viel salpetriger Säure und starkem Aufschäumen, eine dicke dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche man so lange zum Kochen erhitzt unter Zusatz von noch 5 Thln. Salpetersäure, bis sie noch consistenter und heller farbig geworden ist. Man lässt sie dann ruhig erkalten und erhält nach einigem Stehen harte Krystalle von Pikrinsäure. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, die Lösung heiss filtrirt und von auf der Oberfläche schwimmenden Oeltröpfchen getrennt. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und aus Alkohol ganz rein erhalten werden kann. Auf ähnliche Weise lässt sich die Pikrinsäure auch aus der **Aloë** gewinnen; nur bilden sich dann zugleich noch Chrysamminsäure (s. S. 358) und Oxalsäure, von welchen sich die Pikrinsäure leicht durch Sättigen mit kohlensaurem Kali und Eindampfen trennen lässt, wobei zuerst das schwerlösliche pikrinsaure Kali (s. unten) herauskrystallisirt, aus welchem durch Salpetersäure wieder die reine Pikrinsäure gefällt werden kann. Die aus der Aloë gewonnene Pikrinsäure wurde früher **Chrysolepinsäure** genannt und als eine besondere Säure betrachtet.

Die reine Pikrinsäure krystallisirt gewöhnlich in sehr schön gelb gefärbten, lebhaft glänzenden, langen Säulchen oder Blättchen des rhombischen Systemes. Sie schmeckt intensiv bitter und zugleich etwas sauer, ist geruchlos, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und starker Salpetersäure leicht auflöslich. Ihrer **Constitution** nach lässt sie sich am wahrscheinlichsten als Spirol (Phenyloxydhydrat = $HO, C^{12}H^5O$) betrachten, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. NO^4 substituirt sind, also als **Trinitrospirolsäure** = $HO, C^{12}H^2\,3(NO^4)\,O$.

Die Pikrinsäure ist eine starke Säure; sie bildet mit den meisten Metalloxyden gelbe, krystallisirbare, bei plötzlichem Erhitzen, sowie auch durch Schlagen heftig explodirende, bitter schmeckende Salze: Das **pikrinsaure Kali** = $KO, C^{12}H^2N^3O^{13}$ krystallisirt in lebhaft glänzenden, geraden rhombischen, sehr bitter schmeckenden, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leichter, in Alkohol unlöslichen, beim Erhitzen erst schmelzenden und dann sehr heftig explodirenden Prismen. Es scheidet sich aus, wenn man Pikrinsäure mit kohlensaurem Kali sättigt, oder wenn man ein Kalisalz mit einer Lösung von Pikrinsäure versetzt. (Man benutzt die Pikrinsäure zuweilen als Reagens zur Entdeckung des Kalis, weil sie in Kalisalzen einen schwer löslichen gelben Niederschlag erzeugt.) — Das **pikrinsaure Natron** = $NaO, C^{12}H^2N^3O^{13}$ ist in Wasser leicht löslich und erscheint in langen, gelben, beim Erhitzen heftig explodirenden Nadeln. — Die **pikrinsaure Baryterde** = $BaO, C^{12}H^2N^3O^{13} + 5$ aq. ist gelb, krystallisirt schön und ist in Wasser löslich; wird sie längere Zeit auf 350° erhitzt, so hinterlässt sie ein in Wasser fast unlösliches, dunkelbraunes, in höherer Temperatur mit ausserordentlicher Gewalt explodirendes Pulver von **zweifach basisch pikrinsaurer Baryterde** = $2BaO, C^{12}H^2N^3O^{13}$. — Das **pikrinsaure Zinkoxyd** = $ZnO, C^{12}H^2N^3O^{13} + 8$ aq. krystallisirt in sehr schönen, gelben, durchsichtigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. — Mit **Bleioxyd** bildet die Pikrinsäure mehrere basische und eine neutrale Verbindung, welche letztere in Wasser löslich

ist. — Das **pikrinsaure Silberoxyd** = $AgO, C^{12}H^2N^3O^{13} + aq.$ krystallisirt in strahlig vereinigten, lebhaft glänzenden, gelben, oft in eigenthümlichen Farben spielenden, in Wasser löslichen, am Lichte sich schwärzenden, beim Erhitzen explodirenden Nadeln. — Das **pikrinsaure Ammoniak** = $H^3N, \widehat{HO}, C^{12}H^2N^3O^{13}$ krystallisirt in schönen, gelben, im Sonnenlichte in allen Regenbogenfarben spielenden, nur schwach verpuffenden, in Wasser ziemlich löslichen, sechsseitigen Säulen.

Die Zersetzungen der Pikrinsäure sind ebenfalls sehr mannigfaltig. Wird die Pikrinsäure allmälig für sich erhitzt, so sublimirt sie grösstentheils unverändert und verwandelt sich in dicke, gelbe, erstickend riechende, im Schlunde einen äusserst bittern Geschmack hervorbringende Dämpfe. Plötzlich erhitzt zerfällt sie mit Explosion und Feuererscheinung, wobei die Gefässe mit Russ erfüllt werden, während zugleich ein Geruch nach salpetriger Säure und Bittermandelöl bemerkbar wird. Auf einem Platinbleche erhitzt entzündet sich die Pikrinsäure und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. — Nicht zersetzt wird die Pikrinsäure durch Chlor, Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser. — Erhitzt man sie aber mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so zersetzt sie sich zu Chloranil (s. S. 142). — Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure wird sie ebenfalls zerlegt. Wird die Pikrinsäure mit Phosphor oder Kalium erwärmt, so tritt eine Verpuffung unter Feuererscheinung ein.

Digerirt man nach *Wöhler* ein inniges Gemenge von Pikrinsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul mit Barytwasser, scheidet aus der entstehenden blutrothen Lösung durch Kohlensäuregas die überschüssige Baryterde, fällt die von dieser getrennte Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd, zersetzt den gut ausgewaschenen dunkelbraunen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und dampft die von dem Schwefelblei getrennte Lösung etwas ein, so scheiden sich kleine, braune, geschmacklose, beim Erhitzen unter Bildung von viel Cyanwasserstoff-Ammoniak schwach verpuffende Krystallkörner einer neuen noch nicht genau untersuchten Säure, der **Rubrinsalpetersäure**, **Hämatinsalpetersäure** aus. Diese Säure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie von den Alkalien mit intensiv und schön blutrother Farbe aufgelöst wird; in Wasser ist sie wenig löslich; hält man ein mit einer wässerigen Lösung getränktes Papier über Ammoniak, so färbt es sich schon in ziemlicher Entfernung blutroth. Die Salze dieser Säure verpuffen schwach beim Erhitzen und schmecken intensiv bitter.

Sättigt man eine kalte concentrirte alkoholische Lösung von Pikrinsäure erst mit Ammoniak und leitet dann Schwefelwasserstoffgas im Ueberschusse hinzu, so färbt sich die Lösung sehr intensiv roth; es scheiden sich eine Menge kleiner dunkelrother Krystalle und beim Verdampfen auch Schwefel ab. Behandelt man diese Krystalle, welche Ammoniak enthalten, heiss mit Essigsäure, so krystallisirt die **Pikraminsäure** = $HO, C^{12}H^4N^3O^9 = HO, C^{12}H^4, 2(NO^4) NO$ in sehr schön granatrothen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen, schwach bitter schmeckenden, bei 165° schmelzenden, in höherer Temperatur unter Entwicklung von Blausäure, Ammoniak und anderer Körper zerfallenden, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslichen Krystallen heraus, welche entweder Nadeln oder rhombische vierflächig zugespitzte Prismen, oder wenn sie aus der ätherischen Lösung herauskrystallisirt, gut ausgebildete Rhomboëder sind. Die Pikraminsäure bildet mit den Basen meistens krystallisirbare, rothe, beim Erhitzen detonirende Salze. Ihr Barytsalz ist = $BaO, C^{12}H^4, 2(NO^4) NO$. In Schwefelsäure ist die Pikraminsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe löslich; Salpetersäure oxydirt sie wieder zu Pikrinsäure.

Beim Kochen der Pikrinsäure mit starker Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und es bilden sich neue noch nicht untersuchte Producte.

Erhitzt man nach *Stenhouse* eine wässerige Lösung von Pikrinsäure oder pikrinsaurem Kali mit Chlorkalk (oder Salzsäure und chlorsaurem Kali, wobei zugleich Chloranil entsteht, oder Königswasser) bis zum Sieden, so destillirt mit den Wasserdämpfen zugleich ein farbloses schweres Oel über, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und vorsichtigem Rectificiren als farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,6657 spec. Gew. erhalten wird. Dieses Oel ist **Chlorpikrin** = $C^4Cl^7N^2O^{10}$; es siedet bei 120° und verwandelt sich in einen die Nase heftig angreifenden, die Augen zu Thränen reizenden Dampf. Im verdünnteren Zustande riecht es angenehm aromatisch; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — Wird es durch eine noch nicht glühende Röhre geleitet, so zerfällt es zu Chlor, Stickoxydgas und anderthalb Chlorkohlenstoff (C^4Cl^6). Von Kalium wird es unter Explosion, von Kalilösung nur bei anhaltendem Kochen zersetzt, auch Mineralsäuren verändern es nicht. Es entsteht auch bei der Einwirkung des Chlorkalks auf Oxypikrinsäure (s. unten), Chrysamminsäure (s. S. 358) und auf Nitropopulinsäure (s. S. 353); doch liefern die letzten beiden Säuren erst bei anhaltendem Kochen, Chlorpikrin.

Anhang zur Pikrinsäure:

Als Anhang zur Pikrinsäure erwähnen wir hier noch eine Nitrosäure, welche allerdings nicht durch Zersetzung des Indigblau erhalten werden kann, die aber zur Pikrinsäure in der nächsten Beziehung steht, indem sie nur 2 Aeq. Sauerstoff mehr als letztere enthält. Man nennt sie daher gewöhnlich auch **Oxypikrinsäure, Styphninsäure, Oxypikrinsalpetersäure** = $HO, C^{12}H^2, 3(NO^4)O^3$ = $2HO, C^{12}H, 3(NO^4)O^2$. Dieselbe bildet sich ähnlich wie die Pikrinsäure bei der Einwirkung der Salpetersäure auf sehr verschiedene Substanzen, besonders auf viele Harze (Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, Ammoniakgummi) und Farbhölzer oder die Extracte der letzteren (Purreesäure, Extract von Fernambuk, Sandel, Gelbholz u. s. w.). Zu ihrer Darstellung behandelt man entweder die Purreesäure (s. S. 323) anhaltend mit Salpetersäure oder man übergiesst *Asa foetida* mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und behandelt so lange in der Wärme, bis sich das Harz in eine fast klare, dunkelrothbraune, syrupdicke Masse verwandelt hat, welche beim Vermischen mit Wasser kein klebriges, sondern ein sandiges, trockenes, gelbes Pulver ausscheidet. Die mit Wasser vermischte Masse wird zum Sieden erhitzt, genau mit kohlensaurem Kali gesättigt, rasch filtrirt und beim Erkalten das Kalisalz der Oxypikrinsäure erhalten. Das Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, dann in wenig heissem Wasser gelöst und aus der Lösung die reine Säure gefällt. Diese krystallisirt besonders aus der weingeistigen Lösung in schönen, ziemlich grossen, gelben Prismen oder fast farblosen Nadeln; aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in farrnkrautähnlichen Massen. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend, wenig bitter, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter schwachem Verpuffen.

Die Oxypikrinsäure ist sehr beständig. Sie wird durch Salpetersäure und Salzsäure nicht verändert. Beim Kochen mit Königswasser geht sie aber in Oxalsäure über. — Auch concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Hitze zerstörend. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird Chloranil gebildet. Bei der Destillation mit Chlorkalk entsteht Chlorpikrin (s. oben). Die Oxypikrinsäure reagirt stark sauer, sättigt hauptsächlich 2 Aeq. Basis und ist daher eine zweibasische Säure. Ihre Salze sind gelb oder rothgelb, in Wasser meistens auflöslich, krystallisirbar, beim allmäligen Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich mit heftiger Explosion. Bei der Digestion mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barytwasser bilden sie keine blutroth gefärbte Flüssigkeit wie die pikrinsauren Salze, sondern eine farblose oder grünliche Lösung. Das **oxypikrinsaure Kali** = $2KO, C^{12}H, 3(NO^4)O^2$ krystallisirt in kleinen, dünnen, orangegelben, kurzen, in Wasser leichter als pikrinsaures Kali löslichen Nadeln, die beim Erhitzen stark explodiren. Die **oxypikrinsaure Baryterde** = $2BaO, C^{12}H, 3(NO^4)O^2$ krystallisirt in feinen, kurzen, rothgelben Nadeln und explodirt beim Erhitzen äusserst heftig. Das **oxypikrinsaure Bleioxyd** = $4PbO, C^{12}H, 3(NO^4)O^2 + 2aq.$ bildet ein hellgelbes, in Wasser fast unlösliches, schon durch heftigen Druck explodirendes Pulver. Das **oxypikrinsaure Silberoxyd** = $2AgO, C^{12}H, 3(NO^4)O^2 + 2aq.$ bildet hellgelbe, plattgedrückte, in Wasser lösliche Nadeln. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus.

4. Ein fester flüchtiger Körper. *Fritzsche* beobachtete, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Indigblau zugleich eine feste krystallinische Substanz frei wird, welche in höherer Temperatur zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, ohne Zersetzung flüchtig ist, angenehm aromatisch riecht und schmeckt, sich in

Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflöst und mit den Alkalien dunkel gefärbte Verbindungen bildet.

Indigblau mit Chlor, Brom oder Jod:

Wird Indigblau im trockenen Zustande mit trockenem Chlorgas in Berührung gebracht, so findet keine Einwirkung statt. Zertheilt man aber das Indigblau in Wasser zu einem Brei und leitet man hierzu Chlorgas, so verschwindet die blaue Farbe allmälig, es bildet sich erst eine graugrüne Masse, welche sich bei länger dauernder Einwirkung zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, in welcher nun verschiedene Producte aufgefunden werden können.

1. Chlorisatin (s. S. 730) ist ein Hauptproduct der Einwirkung des Chlors auf das Indigblau.

2. **Bichlorisatin** = $C^{16}H^{3}Cl^{2}NO^{4}$. Aus der gelben Flüssigkeit, welche beim Einleiten von Chlorgas in, in Wasser vertheiltes Indigblau entsteht, scheidet sich beim Stehen oder langsamen Verdampfen ein Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin aus. Dieses wird in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt, wobei zuerst das Chlorisatin herauskrystallisirt, während das Bichlorisatin in der Mutterlauge zurückbleibt, aus dieser durch weiteres Verdampfen herauskrystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Bichlorisatin erscheint in lebhaft glänzenden schön morgenrothen Krystallnadeln, es ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als das Chlorisatin, mit welchem es sonst in seinen Eigenschaften und Zersetzungen fast vollständig übereinstimmt.

Das Bichlorisatin zersetzt sich beim Erhitzen; Salpetersäure, Chlor oder Ammoniak verwandeln es in dieselben Producte wie das Chlorisatin (s. S. 731). — Schwefelwasserstoff-Ammoniak verwandelt es in **Bichlorisatyd** = $C^{16}H^{4}Cl^{2}NO^{4}$, welches dieselben Eigenschaften besitzt wie das Chlorisatyd (s. S. 731), beim Erhitzen mit Kalilauge glänzende gelbe Schuppen von **bichlorisatydsaurem Kali** = $KO, C^{16}H^{5}Cl^{2}NO^{5}$ giebt, aus welchem durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure die reine **Bichlorisatydsäure** in gelben Flocken gefällt wird. Zugleich mit dem bichlorisatydsauren Kali bildet sich auch **Bichlorindin.** Destillirt man das Bichlorisatin mit Kalilauge, so erhält man zweifach Chloranilin (s. Anilin). — Bringt man Bichlorisatin mit reinem Kali zusammen oder löst man dasselbe in warmer Kalilauge, so entsteht **bichlorisatinsaures Kali** = $KO, C^{16}H^{4}Cl^{2}NO^{5}$, welches in gelben, metallisch glänzenden, beim Erhitzen schwach verpuffenden Blättchen krystallisirt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure (Essigsäure wirkt nicht), so fällt die reine **Bichlorisatinsäure** als schön gelbes Pulver nieder. Wird die wässerige Lösung von bichlorisatinsaurem Ammoniak eingedampft, so bleibt **Bichlorisamid** als gelbes Pulver zurück. Auch mit den übrigen Metalloxyden vereinigt sich die Bichlorisatinsäure. Das Kupferoxydsalz ist sehr schön carminroth. Ebenso kann das Bichlorisatin auch mit schwefliger Säure bei Anwesenheit starker Basen verbunden werden.

3. Ausser dem Chlorisatin und Bichlorisatin sollen bei der Einwirkung von Chlor auf Indigblau, besonders wenn man das Chlorgas lange Zeit einwirken lässt und die Masse dann einer Destillation unterwirft, noch mehrere andere flüchtige Verbindungen erhalten werden, namentlich Chlorspirolsäure (s. S. 253), Trichloranilin (s. Anilin) und mehrere noch nicht bestimmte Producte.

Ganz analog wie das Chlor wirkt auch das Brom auf in Wasser zertheiltes Indigblau ein und wir erhalten

1. Bromisatin (s. S. 731), welches bei der Destillation mit Kalilauge Bromanilin (s. Anilin) liefert.

2. **Bibromisatin** $= C^{16}H^{3}Br^{2}NO^{4}$, welches in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem Bichlorisatin übereinstimmt, doch noch eine lebhaftere Orangefarbe besitzt.

Wird das Bibromisatin mit Weingeist und wenig Ammoniak gelinde erwärmt, so bildet sich eine rosenrothe Lösung, aus welcher durch Wasser ein prachtvoll carminrother, in Aether leichter als in Weingeist löslicher Körper, das **Bibromcarmidin** =? ausgeschieden wird; zugleich mit diesem bildet sich auch **Bibromimasatin.** — In Kalilauge löst sich das Bibromisatin mit rother Farbe und beim Verdampfen der Lösung bilden sich strohgelbe, glänzende Nadeln von **bibromisatinsaurem Kali** $= KO, C^{16}H^{4}Br^{2}NO^{5}$. Aus der Lösung dieses Salzes wird durch Säuren die reine **Bibromisatinsäure** als gelbes Pulver gefällt.

Das Jod wirkt nur in der Wärme auf das in Wasser zertheilte Indigblau ein, doch sind keine hierbei entstehenden Producte untersucht worden.

Indigblau und Schwefelsäure:

Das Indigblau löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen auf und zwar um so leichter, je concentrirter die Säure ist, so dass sich das Nordhäuser-Vitriolöl (s. Führer in die unorg. Chemie, S. 144) am besten hierzu eignet. Die Lösung ist anfangs grün gefärbt, wird aber später sehr schön blau. Das Indigblau selbst erleidet hierbei wahrscheinlich keine wirkliche Zersetzung, sondern vereinigt sich als Paarling entweder mit Schwefelsäure oder mit Unterschwefelsäure zu gepaarten Säuren, welche sich durch ihre Verbindungsfähigkeit mit den Basen und durch die schöne, beständige blaue Farbe ihrer Salze besonders auszeichnen und daher auch anstatt reinen Indigblaus zum Färben benutzt werden (s. Anmerk. über Indigo, Sächsisch-Blau, S. 728). Unsere chemischen Kenntnisse über diese gepaarten Säuren lassen zur Zeit noch viel zu wünschen übrig und bedürfen einer genauen Prüfung. Man unterscheidet gewöhnlich zwei verschiedene Indigblau-Schwefelsäuren, doch ist es nicht ganz unwahrscheinlich, dass noch mehr solche bestehen.

1. **Purpurschwefelsäure, Phönizinschwefelsäure, Indigpurpur** $= HO + 2\,[C^{16}H^{5}NO^{2}, SO^{3}] = HO + C^{32}H^{10}N^{2}O^{4} + 2\,SO^{3}$. Diese Säure entsteht bei der Einwirkung der englischen Schwefelsäure auf das Indigblau als erstes Product. Zu ihrer Darstellung schüttelt man 1 Thl. Indigblau mit 7—8 Thln. englischer Schwefelsäure nur so lange in einer verschlossenen Flasche, bis eine grünliche Lösung entstanden ist. Diese vermischt man dann mit viel Wasser, wodurch ein Niederschlag von Purpurschwefelsäure und Indigblau entsteht, während in der Lösung die wirkliche Indigblauschwefelsäure zurückbleibt (s. unten). Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sobald alle Schwefelsäure aus demselben gewaschen ist, so löst sich in dem reinen Wasser die Purpurschwefelsäure selbst mit schöner blauer Farbe auf, während das Indigblau auf dem Filter zurückbleibt. Dampft man dann die erhaltene Lösung ein, so bleibt die reine Purpurschwefelsäure als eine dunkelblaue Masse, welche sich jedoch sehr schwer ganz trocken erhalten lässt. Dieselbe ist in reinem Wasser und Alkohol leicht mit schöner blauer Farbe löslich, sobald aber das Wasser mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, so fällt sie nieder, da sie in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Die Purpurschwefelsäure sättigt nur 1 Aeq. Basis. Vermischt man die wässerige Lösung derselben mit den Lösungen verschiedener Salze, so erhält man flockige purpurne Niederschläge, welche purpurschwefelsaure Salze sind. Diese sind in reinem Wasser und gewöhnlich noch leichter in Alkohol mit blauer Farbe löslich. Das purpurschwefelsaure Kali $= KO + 2\,[C^{16}H^{5}NO^{2}, SO^{3}]$ fällt als purpurrother flockiger Körper zu Boden, wenn man eine wässerige Lösung der Purpurschwefelsäure mit einer Lösung von essigsaurem Kali vermischt; ähnlich sehen auch die übrigen Salze aus.

Erhitzt man die Purpurschwefelsäure oder die Salze derselben mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die eigentliche Indigblauschwefelsäure. — Reducirende Körper (schwefelsaures Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.) entfärben die Purpurschwefelsäure und ihre Salze und bilden farblose Flüssigkeiten, die sich an der Luft wieder blau färben. Die übrigen Zersetzungen der Purpurschwefelsäure sind wie die der Indigblauschwefelsäure (s. unten).

2. **Cörulinschwefelsäure, Indigblauschwefelsäure, lösliches Indigblau** $= HO + C^{16}H^{4}NO, 2\,SO^{3} = HO + C^{16}H^{4}, (SO^{2})\,O^{2}, SO^{3}$. Diese Säure kann als eine Verbindung von Indigblau, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. schweflige Säure substituirt ist, mit 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Hydratwasser, welches von Basen ausgeschieden werden kann, betrachtet werden. Sie entsteht besonders, wenn man Indigblau mit rauchender Schwefelsäure oder längere Zeit, besonders in der Wärme, mit viel englischer Schwefelsäure in Berührung bringt. Sie bildet sich aus der Purpurschwefelsäure, wenn man letztere mit viel Schwefelsäure erwärmt. Zu ihrer Darstellung behandelt man Indigblau in einem verschlossenen Gefässe mit Nordhäuser-Vitriolöl oder viel englischer Schwefelsäure, bis sich eine blaue Flüssigkeit gebildet hat. Diese wird mit der 30—40fachen Menge Wasser verdünnt, wodurch die noch vorhandene Purpurschwefelsäure ausgeschieden wird, während die Cörulinschwefelsäure nebst der überschüssigen Schwefelsäure in der Lösung bleibt. Die von dem Niederschlag getrennte, klare, blaue Flüssigkeit wird nun einige Zeit mit sorgfältig durch Wasser, Alkohol und Aether gereinigter thierischer Wolle (oder Flanell) digerirt. Auf diese schlägt sich nun die Cörulinschwefelsäure allmälig nieder, während die freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit bleibt. Ist die Lösung farblos geworden, so wird die schön blau gefärbte Wolle so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt und dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches die Cörulinschwefelsäure aufnimmt und eine blaue Lösung bildet, welche bei 60° zur Trockniss verdampft wird. Der erhaltene Rückstand wird erst mit Alkohol digerirt, welcher nur das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak (s. unten) aufnimmt, dagegen das cörulinschwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt. Dieses wird dann in Wasser gelöst, aus der Lösung durch essigsaures Bleioxyd, cörulinschwefelsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag erst mit Wasser ausgewaschen, in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem Schwefelblei getrennte Flüssigkeit ist gelb gefärbt, nimmt beim Verdampfen an der Luft Sauerstoff auf und hinterlässt dann die reine Cörulinschwefelsäure, eine feste, dunkelschwarzblaue, an der Luft leicht feucht werdende, eigenthümlich nicht unangenehm riechende, sauer

und zusammenziehend schmeckende, in Wasser und Weingeist, sowie auch in verdünnter Schwefelsäure leicht mit sehr schöner rein blauer Farbe lösliche Masse.

Die Cörulinschwefelsäure ist eine starke Säure und sättigt 1 Aeq. Basis. Die cörulinschwefelsauren Salze sind in Wasser leicht löslich zu bei durchfallendem Lichte roth erscheinenden Flüssigkeiten. Die Salze der Alkalien werden aus ihren Auflösungen durch Zusatz anderer Alkalien sogleich ausgefällt, auf welches Verhalten *Dumas* eine Methode zur Darstellung der reinen Cörulinschwefelsäure gegründet hat, welches jedoch nicht einfacher, sondern im Gegentheil theurer als das oben erwähnte Verfahren ist. In Alkohol sind die Salze schwer oder fast unlöslich. Das cörulinschwefelsaure Kali, **präcipitirter Indigo, Indigkarmin** $= KO + C^{16}H^4, (SO^2)O^2, SO^3$, wird am leichtesten durch Sättigen der reinen Säure mit kohlensaurem Kali dargestellt. Es kann auch gefällt werden, wenn man die mit verdünnter Schwefelsäure noch verunreinigte Lösung der Cörulinschwefelsäure, anstatt mit thierischer Wolle zu behandeln (vergl. oben), sogleich mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kali versetzt und den Niederschlag gut auspresst. Das reine Salz ist im trockenen Zustand kupferroth gefärbt; es löst sich in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem Wasser leicht auf und wird wie die reine Säure zum Färben von mit Alaun gebeizten Zeugen benutzt. Der cörulinschwefelsaure Baryt $= BaO + C^{16}H^4, (SO^2)O^2, SO^3$ krystallisirt aus der siedend heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in grossen, dunkelblauen Schuppen.

Wird die Cörulinschwefelsäure erhitzt, so zerfällt sie vollständig unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwefligsaurem Ammoniak, viel Wasser und etwas brenzlichem Oele und Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Durch reducirend wirkende Körper wird die Cörulinschwefelsäure sehr rasch entfärbt, doch erscheint die blaue Farbe bei Luftzutritt sehr rasch wieder. Entfärbend wirken besonders: metallisches Eisen und Zink, welche sich unter Wasserstoffgasentwicklung in der Säure zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen, die aber an der Luft augenblicklich blau wird; Schwefelwasserstoffgas bei 50—60°; schwefelsaures Eisenoxydul mit überschüssigem Alkali, Zinnmonochlorid u. s. w.

Erwärmt man die feuchte Cörulinschwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade, so geht sie in ein grünes, in Wasser und Weingeist leichter lösliches Salz über. Fällt man die Lösung desselben mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein graugrüner Niederschlag eines Bleisalzes; wäscht man diesen mit Wasser aus, zertheilt ihn in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, so hinterlässt die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit eine amorphe, harte, gummiähnliche, stark sauer reagirende, in Wasser und Alkohol zu einer bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem dunkelroth erscheinenden Flüssigkeit lösliche Masse, die sogenannte **Viridinschwefelsäure.** — Löst man 1 Thl. cörulinschwefelsaures Kali in 50 Thln. Kalkwasser und erhitzt die Flüssigkeit einige Zeit in einem bedeckten Gefässe, so färbt sie sich erst grün und dann purpurroth. Fällt man aus der purpurrothen Lösung den Kalk durch Kohlensäure, erwärmt, filtrirt, dampft zur Trockniss ein, zieht den Rückstand erst mit Alkohol aus und löst das übrig bleibende Kalisalz einer neuen Säure in Wasser, so erhält man eine dunkel purpurrothe Lösung. Diese wird mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, durch Schwefelwasserstoff das gefällte, ausgewaschene, braunroth gefärbte Bleisalz zersetzt und durch Eindampfen der vom Schwefelblei getrennten, schön purpurrothen Lösung die sogenannte **Purpurinschwefelsäure** als eine amorphe, harte, braune, in Wasser mit intensiver Purpurfarbe lösliche Substanz erhalten. — Lässt man eine Auflösung von cörulinschwefelsaurem Kali in viel Kalkwasser längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich ebenfalls erst grün, dann purpurroth, dann rein roth und endlich gelb und es bilden sich hierbei mehrere neue Säuren. Fällt man nämlich aus der Lösung, sobald dieselbe eine rothe Farbe angenommen hat, erst den

Kalk durch Kohlensäure, filtrirt, dampft ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 0,82 spec. Gew., so geht ein gelbes Kalisalz in die Lösung über, welches mit essigsaurem Bleioxyd einen citrongelben Niederschlag bildet, aus welchem durch Schwefelwasserstoff die **Flavinschwefelsäure** abgeschieden werden kann. In dem Alkohol ungelöst bleibt ein rother Körper. Dieser wird in Wasser gelöst, die schön roth gefärbte Lösung mit Bleiessig versetzt, der gebildete Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die von dem Schwefelblei getrennte Flüssigkeit eingedampft und der extractartige Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher die **Fulvinschwefelsäure**, eine amorphe, durchscheinende, gelbe Substanz aufnimmt, während die **Rufinschwefelsäure**, eine dunkelrothe, undurchsichtige, amorphe Masse zurückbleibt.

3. **Indigblauunterschwefelsäure.** Das Ammoniaksalz dieser Säure befindet sich in der weingeistigen Lösung, wenn man die Cörulinschwefelsäure nach der S. 739 mitgetheilten Methode darstellt. Die alkoholische Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd und etwas Ammoniak versetzt, der Niederschlag, der aus dem Bleisalze dieser Säure besteht, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und auf diese Weise die freie Säure, eine blaue, schwer ganz trocken zu erhaltende Substanz gewonnen. Diese Säure unterscheidet sich von der Cörulinschwefelsäure hauptsächlich nur dadurch, dass sie mit den Basen in Alkohol von 0,84 spec. Gew. leicht lösliche Salze bildet. Ihre übrigen Verhältnisse sind nicht bekannt.

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit käuflichem Indigo eine feste schön carmoisinrothe Masse, welche in Wasser mit blauer, in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich ist. Durch Salpetersäure werden alle Verbindungen des Indigblaus mit der Schwefelsäure rasch zersetzt.

Indigblau mit Kali:

Wird das Indigblau mit Kalilauge oder Kalihydrat behandelt, so erleidet es stets eine vollständige Zersetzung und geht in verschiedene neue Producte über. Erhitzt man nach *Muspratt* Indigblau so lange in einer silbernen Schale mit Kalihydrat zum Schmelzen, bis dasselbe vollständig zerstört ist, so bleibt essigsaures Kali zurück. Erhitzt man nach *Cahours* das Indigblau mit dem Kalihydrat einige Zeit auf 300°, so bildet sich spiroylsaures Kali und nach *Gerhardt* soll auch baldriansaures Kali entstehen.

Erhitzt man Indigblau mit einer concentrirten kochenden Kalilösung, so werden verschiedene Producte gebildet:

1. **Chrysanilsäure** $= HO, C^{28}H^{10}N^{2}O^{5}$(?). Diese entsteht, wenn man das Indigblau in einer bei 150° siedenden Kalilösung von 1,45 spec. Gew. in der Siedehitze auflöst, wobei kein Ammoniak frei wird und eine rothgelbe Flüssigkeit entsteht, aus welcher sich nach einiger Zeit kleine gelbe Krystalle ausscheiden. Man lässt sie erkalten, erhält hierbei einen krystallinischen Brei, den man mit viel Wasser übergiesst, wodurch unverändertes Indigblau ausgeschieden wird, während eine braungelbe, stark alkalische Flüssigkeit entsteht. Diese sättigt man beinahe mit einer Säure (Schwefelsäure), filtrirt den gefällten blaugrünen Körper ab und versetzt die klare, goldgelbe, durchfiltrirte Lösung mit überschüssiger Säure. Es entsteht ein reichlicher flockiger Niederschlag von unreiner Chrysanilsäure. Dieser wird gesammelt, ausgewaschen und in einem siedenden Gemenge gleicher Theile Wasser und Alkohol gelöst; die Lösung wird heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Es

scheidet sich dann die reine Chrysanilsäure in farblosen, sternförmig vereinigten, kurzen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht mit rothgelber Farbe löslichen Nadeln aus. Sie ist in Alkalien leicht mit goldgelber Farbe löslich und bildet mit diesen wenig krystallinische, mit den schweren Metalloxyden, besonders mit Bleioxyd und Zinkoxyd schön roth gefärbte Salze, die aber sowie die reine Säure keine ganz constante Zusammensetzung zeigen, woraus hervorgeht, dass die Chrysanilsäure noch eine gemengte Substanz sein muss.

Wird die Chrysanilsäure mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt sie rasch zu Anthranilsäure (s. diese) und zu einem dunkelschwarzblau gefärbten, krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen Körper, der aber jedenfalls noch ein Gemenge verschiedener, noch nicht bestimmt von einander getrennter Verbindungen ist. — Erwärmt man die Chrysanilsäure mit überschüssigen Alkalien, so färbt sich die erst goldgelbe Lösung besonders bei Luftzutritt grün und es scheidet sich endlich ein blauer Körper aus.

2. Anthranilsäure = $HO, C^{14}H^{6}NO^{3}$. Viel bestimmter als die Chrysanilsäure ist die Anthranilsäure bekannt. Diese bildet sich also beim Kochen der Chrysanilsäure mit verdünnter Schwefelsäure; sie entsteht aber direct aus dem Indigblau, wenn man dieses mit concentrirter Kalilauge unter Zusatz von Braunstein kocht. Zu ihrer Darstellung kocht man Indigblau mit concentrirter, bei 150° siedender Kalilauge (von 1,45 spec. Gew.) unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und setzt noch, bevor sich alles Indigblau gelöst hat, zu der Masse so lange kleine Quantitäten von fein gepulvertem Braunstein hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser kein Indigblau mehr ausscheidet. Die gebildete Masse besteht nun fast nur aus anthranilsaurem Kali und aus Kalihydrat; sie wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gesättigt, der erhaltene braungelbe Niederschlag abfiltrirt und die klare abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit etwas Kali genau neutralisirt worden, zur Trockniss eingedampft. Der trockene Rückstand besteht aus anthranilsaurem und schwefelsaurem Kali, er wird in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure vermischt und mehrere Tage hingestellt, wobei sich das Anthranilsäurehydrat in harten orangegelben Krystallen ausscheidet. Diese werden in 10—15 Thln. siedendem Wasser gelöst, die Lösung bis zur alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, siedend heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt, wobei sich farblose, ausgezeichnet klare Rhomboëder von anthranilsaurer Kalkerde = $CaO, C^{14}H^{6}NO^{3}$ ausscheiden. Dieses Salz wird endlich in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und beim Erkalten ganz reines Anthranilsäurehydrat in schwachgelblichen, langen, lebhaft glänzenden, durchsichtigen, zuweilen der Benzoësäure ähnlichen, geruchlosen, süsslich schmeckenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 135° schmelzenden, in höherer Temperatur ohne Zersetzung in schönen, regelmässigen, glänzend weissen Schüppchen sublimirenden grossen Blättern erhalten. Die anthranilsauren Salze sind krystallinisch, die alkalischen sind in Wasser und Alkohol auflöslich, die Verbindungen mit den Metalloxyden sind meist nur in siedend heissem Wasser löslich.

Wird die Anthranilsäure plötzlich rasch erhitzt, so zerfällt sie in Anilin (s. dieses) und Kohlensäure. Die anthranilsauren Salze geben bei der

trockenen Destillation ebenfalls Anilin. — Besonders interessant ist, dass die Anthranilsäure die nämliche Zusammensetzung hat wie die Spiroylamidsäure (s. S. 254) und die Benzaminsäure (s. S. 235); doch ist sie, wie in der neuesten Zeit *Gerland* gezeigt hat, nicht identisch mit denselben und unterscheidet sich von diesen besonders dadurch, dass sie, wenn ein Strom von salpetriger Säure in ihre wässerige Auflösung geleitet wird, unter Stickstoffgasentwicklung in Spiroylsäure (s. S. 251) übergeführt wird. Auch liefert die Benzaminsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat keine Spur von Anilin, sondern nur nach Ammoniak riechende Dämpfe.

Wird das Indigblau mit Wasser und Bleisuperoxyd anhaltend gekocht, so wird es in neue noch nicht bekannte Producte übergeführt. — Concentrirte Chromsäure zerstört das Indigblau unter heftiger Einwirkung vollständig. Verdünnte Chromsäure verwandelt dasselbe in Isatin (s. S. 730).

2. Chlorophyll, Blattgrün, Viridin =? ($C^{18}H^{9}NO^{8}$, *Mulder*.)

Das Chlorophyll ist einer der allgemeinsten und verbreitetsten Pflanzenbestandtheile; es ist der grüne Farbstoff, welchem mit wenigen Ausnahmen die grün gefärbten Theile aller Pflanzen ihre erfrischende Färbung verdanken. Das Chlorophyll findet sich in den Pflanzen nie im aufgelösten Zustande und nie rein für sich, sondern stets in ausserordentlich geringer Menge nebst einem farblosen krystallinischen Wachse, Stärkekörnern und Proteïnsubstanzen, in microscopisch kleinen Körnchen, welche im Inhalte der Pflanzenzellen frei herumschwimmen und welche nur zum kleinsten Theile aus Chlorophyll bestehen, während ihre Hauptmasse, Wachssubstanz und Stärke ist. Das Chlorophyll ist in den grünen Theilen der Pflanzen nur in so geringer Menge vorhanden, dass nach *Berzelius* alle Blätter eines grossen Baumes zusammen kaum 10 Gran desselben enthalten; dasselbe findet sich ausserdem in so inniger Verbindung mit dem wachsähnlichen Fette, hängt diesem so hartnäckig an, dass seine Abscheidung im chemisch reinen Zustande noch nicht vollständig geglückt ist. Wir haben in dem Chlorophyll einen complicirt zusammengesetzten, sehr veränderlichen, nicht krystallisirbaren Farbstoff und gelingt es uns daher mit vieler Mühe aus den Pflanzen einen grünen Körper auszuscheiden, so sind wir doch nicht im Stande zu beurtheilen, ob derselbe auch wirklich unverändertes Chlorophyll oder nur ein Zersetzungsproduct des letzteren ist. Es ist hiernach leicht begreiflich warum wir die chemische Zusammensetzung des Chlorophylls zur Zeit noch nicht kennen, warum überhaupt unsere ganzen Kenntnisse dieses Körpers noch so schwankend sind. Man betrachtet das Chlorophyll als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und nach den neuesten Untersuchungen von

Verdeil, die jedoch noch einer Bestätigung bedürfen, soll es analog dem Blutfarbstoff auch Eisen enthalten. Zur Darstellung des Chlorophylls behandelt man die grünen Pflanzentheile zunächst mit Aether, welcher das Chlorophyll nebst dem Wachse aufnimmt; die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst; die heiss filtrirte alkoholische Lösung lässt beim Erkalten das Wachs grösstentheils herauskrystallisiren, während der Farbstoff gelöst bleibt. Die vom Wachse getrennte alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in concentrirter Salzsäure gelöst, mit Wasser versetzt, wodurch das Chlorophyll wieder niederfällt, gesammelt und endlich in Kalilauge gelöst wird. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Essigsäure wieder ausgeschieden. Nach *Verdeil* wird das in siedendem Alkohol gelöste Gemenge von Wachs und Chlorophyll am besten mit etwas Kalkmilch versetzt und die erhaltene alkoholische Flüssigkeit sogleich heiss filtrirt; auf dem Filter bleibt eine unlösliche Verbindung von Chlorophyll mit Kalkerde zurück; diese wird durch Salzsäure zersetzt und mit Aether übergossen. Der Aether löst das Chlorophyll auf und hinterlässt es beim Verdunsten rein. In der abfiltrirten heissen alkoholischen Lösung befindet sich das farblose Wachs, welches beim Erkalten herauskrystallisirt.

Das nach diesen Methoden ausgeschiedene Chlorophyll ist eine dunkelgrüne, erdige, im gepulverten Zustande grasgrüne, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Alkalien und Säuren (besonders Schwefelsäure, auch Salzsäure) mit schön grüner Farbe lösliche Substanz; doch zeigt aus frischen Blättern dargestelltes Chlorophyll etwas andere Eigenschaften als aus lange getrockneten Blättern dargestelltes. Das aus frischen Blättern gewonnene löst sich in starker Salzsäure mit dunkel smaragdgrüner Farbe und wird durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt; auch seine Lösungen in Alkalien sind schön grün gefärbt. Das aus lange getrockneten Blättern ausgeschiedene Chlorophyll ist zwar in starker Salzsäure ebenfalls mit schön grüner Farbe löslich, doch wird es aus dieser Lösung durch Wasserzusatz nicht gefällt. Seine Lösungen in den Alkalien sind schmutzig grün, seine Lösungen in Alkohol und Aether mehr blau oder violett als grün gefärbt.

Ueber die Bildung und die physiologische Bedeu-

tung des Chlorophylls sind schon viele Vermuthungen ausgesprochen worden. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass der Bildung des grünen Chlorophylls zunächst die Bildung eines farblosen Körpers (Chromogens) vorangeht, welcher sich, sobald er mit Licht und Sauerstoff in Berührung kommt, augenblicklich in Chlorophyll umwandelt. Die wichtige Rolle, welche das Licht bei der Chlorophyllbildung spielt, ergiebt sich daraus, dass Pflanzen, welche im Finstern wachsen, nie grün werden, sondern weiss bleiben. Werden dieselben aber an das Tageslicht versetzt, so nehmen sie sehr bald eine grüne Färbung an, welche um so lebhafter wird, je anhaltender das Licht einwirken kann. Das Chlorophyll findet sich nur in den Pflanzentheilen, welchen die grossartige Function obliegt, unter Mitwirkung des Lichtes durch Absorption von Kohlensäure und Aushauchen von reinem Sauerstoffgas die Luft zu reinigen (vergl. S. 26), und umgekehrt finden wir, dass nur diejenigen Pflanzentheile, welche Chlorophyll in ihren Zellen enthalten, also mehr oder weniger grün gefärbt sind, die Kohlensäure zu reduciren und Sauerstoff abzugeben im Stande sind. Alle andern Pflanzentheile absorbiren Sauerstoff und geben dafür Kohlensäure aus. Das beständige Vorkommen des Chlorophylls in den die Kohlensäure aus der Luft absorbirenden Pflanzentheilen; das Unvermögen der chlorophyllfreien Pflanzentheile, Kohlensäure zu absorbiren und Sauerstoff auszuhauchen; die Thatsache, dass die grünen Pflanzentheile nur am Tage und ganz besonders im directen Sonnenlichte ihre reducirende Wirkung auf die Kohlensäure ausüben, im Finstern dagegen wie die übrigen Pflanzentheile eine geringe Menge Sauerstoff absorbiren und Kohlensäure aushauchen; die Abhängigkeit der Chlorophyllbildung von den Strahlen des Lichtes; alle diese merkwürdigen Verhältnisse berechtigen uns zu der Vermuthung, dass das Chlorophyll für das Pflanzenleben und Pflanzenwachsthum von höchster physiologischer Bedeutung ist und dass die Abhängigkeit des Pflanzenlebens von dem Lichte, hauptsächlich auf der durch das Licht bedingten Chlorophyllbildung beruht. Das Chlorophyll scheint den zum Leben der Pflanzen unerlässlich nothwendigen Austausch der Gase hervorzurufen; entfernen wir plötzlich alle chlorophyllhaltigen Theile einer Pflanze, so stirbt

dieselbe ab; verzögern wir durch Entziehung des Lichtes die Chlorophyllbildung, so wird auch das Wachsthum der Pflanze verzögert.

Wie wir schon oben mittheilten, ist das Chlorophyll zu Umsetzungen oder Zersetzungen sehr geneigt; es scheint solche sogar unter gewissen Verhältnissen schon in den Pflanzen selbst zu erleiden, worauf es beruhen mag, dass das Chlorophyll der lange getrockneten Blätter schon andere Eigenschaften besitzt als das Chlorophyll der frischen Blätter. Es ist ferner allgemein bekannt, dass besonders in unserer gemässigten Zone die meisten Bäume im Herbste ihre Blätter verlieren, nachdem dieselben erst die verschiedensten Farbenveränderungen erlitten haben; bei andern Pflanzen mit ausdauernden Blättern werden die letztern ohne abzusterben im Herbste gelb, im Frühling wieder grün. Solche Farbenumwandlungen können nur auf einer Veränderung des die ursprünglich grüne Farbe bedingenden Chlorophylls beruhen und man nimmt an, dass in den gelb gewordenen Blättern kein Chlorophyll mehr, sondern ein, diesem sehr nahe stehender gelber Farbstoff, sogenanntes **Xanthophyll** vorkomme. In den rothen oder braunroth gewordenen Blättern sei anstatt Chlorophyll ein rother Farbstoff, das sogenannte **Erythrophyll**. Alle bestimmteren Angaben über diese zwei aus dem Chlorophyll in den Pflanzen selbst hervorgehenden gefärbten Körper fehlen zur Zeit noch.

Bringt man die smaragdgrüne Lösung des Chlorophylls in concentrirter Salzsäure mit etwas Zink in Berührung, so wird sie fast farblos, färbt sich aber beim Verdampfen an der Luft wieder grün, was darauf hindeutet, dass das Chlorophyll gleich dem Indigblau, wenn es mit Wasserstoff in Berührung gebracht wird, in einen wasserstoffreicheren farblosen Körper übergeführt werden kann. Salpetersäure färbt das Chlorophyll gelb. Chlor entfärbt das Chlorophyll und zerstört dasselbe. Mit den Alkalien und Metalloxyden scheint das Chlorophyll bestimmte Verbindungen bilden zu können.

3. Blutfarbstoff, Hämatin, Hämatosin = ? ($C^{44}H^{22}N^{3}O^{6}Fe$. *Mulder.*)

Das Hämatin, der rothe Farbstoff des Blutes aller Wirbelthiere, ist bis jetzt nur als ein Bestandtheil des Blutes *) auf-

*) Das **Blut** der Menschen und der Wirbelthiere ist die Flüssigkeit, welche die meisten Gefässe des thierischen Körpers erfüllt und sich während des thierischen Lebens in beständiger Bewegung befindet. Im frischen Zustande ist das Blut eine heller bis tiefer roth gefärbte, salzig schmeckende, eigenthümlich riechende, dickliche, in dünnen Schichten durchscheinende Flüssigkeit von 1,045—1,075 spec. Gew. Sobald dasselbe von dem lebenden Körper getrennt wird, nimmt es gewöhnlich nach wenigen Minuten eine dicke, zähe, klebrige Consistenz an, verwandelt sich dann vollständig zu einer anfangs homogenen, weichen, zitternden, rothen Masse, welche sich aber in Zeit von 12—24 Stunden allmälig zusammenzieht, wobei eine klare, gelbliche, schleimige Flüssigkeit, das Blutserum herausgepresst wird, während sich ein sehr dichter, rother, schlüpfriger Klumpen, der Blutkuchen, ausscheidet. Das Blut ist eine sehr gemengte Flüssigkeit, in wel-

gefunden worden. Es findet sich in aufgelöster Form im Inhalte der frei in dem Blute schwimmenden, eigenthümlich

cher sich die einen Bestandtheile in wirklicher Auflösung, die andern in emulsionartiger Vertheilung finden. Im normalen Blute sind folgende Hauptbestandtheile:

1) Blutkügelchen, Blutkörperchen. Diese sind die Formelemente des Blutes, schwimmen frei in der sogenannten Blutflüssigkeit, *Plasma*, Intercellularflüssigkeit herum und sind grösstentheils roth gefärbt, in geringerer Menge auch farblos. Die Blutkörperchen der Menschen und verschiedenen Thiere besitzen nicht immer dieselbe Form und Grösse. Die der Menschen erscheinen unter dem Microscope als dicke, kreisrunde oder biconcave, mit einer farblosen Membran und einem zähen rothgefärbten Inhalte, zuweilen auch mit einzelnen Körnchen erfüllte, scheibenförmige Zellen; die der meisten Säugethiere sind ähnlich geformt, nur das Lama, Kameel und Dromedar besitzen elliptisch und biconcav geformte; die der Vögel sind länglich oval, in der Mitte erhaben, nach dem Rande hin zugeschärft; die der Amphibien sind oval, stark convex und gewöhnlich verhältnissmässig sehr gross; die grössten sind in den Molchen, namentlich in *Proteus anguinus* enthalten; auch sind die der Embryonen gewöhnlich etwas grösser als die der athmenden Thiere.

Die meisten Blutkörperchen sind, wie schon erwähnt, roth gefärbt und finden sich nach der Coagulation des Blutes von dem Fibrin (s. unten) umschlossen im Blutkuchen. Wird aber das Blut geschlagen, so scheidet sich das Fibrin allein aus und in der Flüssigkeit bleiben dann die Blutkörperchen noch suspendirt (s. Darstellung des Hämatins). Die rothen Blutkörperchen besitzen ein spec. Gew. = 1,0885. Sie enthalten in 1000 Thln., ausser Wasser ungefähr 312 feste Bestandtheile und von diesen: 16,75 Hämatin, 282,22 Globulin und Membran, 2,31 Fette, 2,6 Extractivstoffe, 8,12 Mineralstoffe ohne Eisen. Von Mineralstoffen sind hauptsächlich viel Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaures Alkali, wenig phosphorsaure Kalkerde und Magnesia und sehr wenig schwefelsaures Salz enthalten. (Die die Blutkügelchen umgebende Blutflüssigkeit enthält in 1000 Thln. nur 97,1 feste Bestandtheile, besitzt ein spec. Gew. = 1,028. Von den 97 festen Bestandtheilen kommen darin vor 78,84 Albumin, 4,05 Fibrin, 1,72 Fette, 3,94 Extractivstoffe, 8,55 Mineralstoffe und zwar besonders viel Chlornatrium, weniger Chlorkalium, phosphorsaures Alkali, schwefelsaure Salze und phosphorsaure Kalkerde und Magnesia.) — Die wirklichen Blutkörperchen umschliessen hiernach den eigentlichen, durch seinen Eisengehalt (7 Procent) ausgezeichneten Farbstoff des Blutes und besitzen je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte an solchem eine intensivere oder blasser rothe Färbung; dennoch hängt die Farbe des gesammten Blutes nicht allein von der Menge des Blutfarbstoffes ab, sondern sie wird auch durch die Zahl und Formveränderung der Blutkörperchen bedingt; Verhältnisse, die rein in das Gebiet der Physiologie gehören, daher nicht näher erörtert werden können. — Das Hämatin findet sich aber in den Blutkügelchen nie rein, sondern stets verbunden oder wenigstens auf das innigste gemengt mit dem Globulin (s. S. 649) als sogenanntes **Hämatoglobulin.** In der neuesten Zeit hat *v. Wittich* eine bequeme Methode zur Darstellung eines möglichst reinen Hämatoglobulins mitgetheilt. Nach diesem schüttelt man defibrinirtes (durch Schlagen vom Fibrin befreites) Blut von Menschen oder Thieren anhaltend mit Aether und fügt allmälig so viel Aether hinzu als aufgenommen wird. Durch den Aether werden die Membranen der Blutkörperchen (deren chemische Natur noch ganz unbekannt ist) nicht gelöst, dieselben platzen auch nicht, sondern es wird erst ein Theil der ätherhaltigen Flüssigkeit endosmotisch aufgenommen, der dann wieder sammt dem Inhalte der Blutkörperchen an die äussere Flüssigkeit tritt, so dass nur die Kerne der Körperchen, umgeben von der ziemlich eng anliegenden gerunzelten Hülle, zurückbleiben. Sobald das Blut mit dem Aether geschüttelt wird, färbt es sich fast augenblicklich dunkel schwarzroth und lässt man es nur wenige Stunden stehen, so scheidet sich auf seiner Oberfläche sehr bald ein farbloses Gerinnsel (die Membranen der Blutkörperchen) ab und die darunter stehende Flüssigkeit ist dunkelkirschroth, vollkommen klar und durchsichtig. Sie wird filtrirt, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gemischt, wobei sich ihre Durchsichtigkeit verliert und auf ihrer Oberfläche ein schmutzig rothbraunes Gerinnsel ausscheidet, während die unterstehende Flüssigkeit allmälig farblos wird. Das rothbraune Gerinnsel ist Hämatoglobulin; es wird abfiltrirt, ist in reinem Wasser zu einer dunkelrothen etwas ins Olivengrüne spielenden Flüssigkeit löslich und erscheint bei 50° getrocknet als sehr feste, spröde, amorphe, graubraune Masse. Wird dieses Hämatoglobulin mit absolutem Alkohol behandelt, so wird das Hämatin (s. Darstellung desselben)

zellenförmigen Blutkügelchen oder Blutkörperchen, doch nicht frei, sondern stets entweder chemisch verbunden oder innig

aufgelöst, während das Globulin nebst einem durch Salpetersäure gerinnbaren Eiweiss und Salzen zurückbleibt.

Nach *Meckel* nimmt das Hämatoglobulin, je nach der Einwirkung verschiedener Gase, eine gelbrothe arterielle oder eine blaurothe venöse Farbennuance an und der Farbenunterschied des Blutes der Arterien und der Venen hängt daher nicht nur allein von einer durch die Gase bedingten Formveränderung der Blutkügelchen ab. Das gelbrothe arterielle Hämatoglobulin ist nicht krystallisirbar; es scheint aber besonders unter dem Einflusse des Sauerstoffgases oder Kohlensäuregases in krystallinische und überhaupt in neue Producte übergehen zu können und zwar lässt sich hierüber Folgendes mittheilen:

Hämatochlorin bildet sich nach *Meckel* bei andauernder Einwirkung von Sauerstoff auf das Hämatoglobulin; es ist ein dem Chlorophyll und Gallengrün verwandter grüner Farbstoff, der die grüne Farbe der Leichen (Leichengrün) bildet, sich auch besonders reichlich an der Placenta der Hunde findet, amorph, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich ist und mit Schwefelsäure ein deutliches Farbenspiel giebt.

Hämatoïdin, Xanthose. Das Hämatoïdin scheint nach *Meckel* hauptsächlich durch eine Veränderung des blauroth gefärbten venösen Hämatoglobulins zu entstehen. Dasselbe wurde von *Virchow* in allen Blutextravasaten (wo Blut einige Zeit innerhalb oder ausserhalb der Gefässe im Organismus stagnirt, z. B. in Erweiterungen der Gefässe in den *Graaf*'schen Bläschen u. s. w.) entdeckt. Es erscheint theils in Körnern oder Klümpchen, theils in schiefen rhombischen Säulchen krystallisirt, ist durchscheinend bis durchsichtig, gelbroth bis rubinroth, in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien unlöslich. Concentrirte Alkalien färben es brennend roth, verwandeln es in eine lockere Masse und lösen es allmälig auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst braunroth, dann grün, blau, rosenroth und endlich schmutzig gelb.

Hämatomelanin, Melanin, schwarzes Pigment. Auch das Hämatomelanin bildet sich durch eine zur Zeit noch räthselhafte Umwandlung des Hämatoglobulins. Es scheint übrigens eine sehr verschiedene Zusammensetzung zu besitzen, indem die verschiedenen Chemiker 58—98 Procent Kohlenstoff darin gefunden haben. Das Melanin findet sich normal, hauptsächlich in der Haut des Negers, ferner als dichter Ueberzug auf der *Choroïdea* des Auges, in dem schwarzen Pigmente des Lungengewebes und auch in vielen abnormen Gebilden; dasselbe enthält noch 0,254 Procent Eisen. Es ist schwarz, oder in Pulverform braunschwarz, in Wasser suspendirbar, geruch- und geschmacklos, unschmelzbar, entzündlich und mit heller Flamme brennbar. Bei der trockenen Destillation giebt es brenzliche Oele und kohlensaures Ammoniak. Es zeichnet sich besonders durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren aus. Nach *Melsens* ist es auch in Kalilauge unlöslich. Nach *Lehmann* löst sich das Melanin der Augen bei längerer Digestion in verdünnter Kalilauge auf, wird aber aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder mit lichtbrauner Farbe gefällt. Concentrirte Salpetersäure zerstört das Melanin. Chlor wirkt erst bei länger dauernder Einwirkung darauf ein. — Der schwarze Farbstoff, welcher in der schwarzen Flüssigkeit der Blase der Dintenfische *(Sepia)* enthalten ist und **Melaïn** genannt wurde, scheint sich an das Melanin anzuschliessen; doch ist derselbe in concentrirter Schwefelsäure und in Kali mit brauner Farbe auflöslich.

Hämaphäin, Blutbraun findet sich nach *Simon* im Blute schon neben dem Blutroth; es soll in Wasser, Alkohol und Aether löslich sein und dem Blutserum seine gelbe Färbung ertheilen.

Krystallisirtes Blut, Hämatokrystallin. Schon beim Hämatoïdin (s. oben) haben wir gesehen, dass das Hämatoglobulin leicht in einen krystallisirbaren Körper übergehen kann. Diese Beobachtung ist in der neuesten Zeit bestätigt worden und man hat gefunden, dass namentlich das venöse Hämatoglobulin, welches sich in Form von Tropfen, sogenannten Hämatoglobulinzellen findet, diese Krystallisationsfähigkeit in hohem Grade besitzt; doch kann man auch das Blut der Arterien leicht zum Krystallisiren bringen, wenn man es im defibrinirten Zustande mit Kohlensäuregas in Berührung bringt. Die gründlichsten Untersuchungen über das krystallisirte Blut oder Hämatokrystallin hat *Lehmann* in der neuesten Zeit vorgenommen.

Bringt man nach *Funke* und *Lehmann* einen mit Wasser vermischten Tropfen von menschlichem oder thierischem Venenblut auf ein Gläschen, lässt ihn so lange

gemengt mit Proteïnkörpern, namentlich mit Globulin oder Krystallin. Um das Hämatin im reinen Zustande darzustellen,

unbedeckt, bis sein Rand anfängt einzutrocknen, haucht ihn während dessen mehrmals an und bedeckt ihn dann erst mit einem Glasplättchen, so hat man das microscopische Präparat, welches bei der Betrachtung unter dem Microscope die je nach dem angewandten Blute verschieden geformten Hämatokrystallinkrystalle am deutlichsten erkennen lässt.

Um das Hämatokrystallin in grösserer Menge darzustellen, fängt man nach *Lehmann* am besten das Blut von Meerschweinchen, Ratten oder Mäusen in einem tarirten Gefässe auf und vermischt es wo möglich vor der Gerinnung mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser. Sobald sich der Blutkuchen gebildet hat, wird dieser noch, bevor er anfängt durch Zusammenziehung Serum auszupressen, mit einer *Cooper*'schen Scheere in mässig kleine Stücke zerschnitten und zur vollständigen Zertheilung durch eine mit einer siebförmig durchlöcherten Platte verschlossene Spritze auf ein Leinwandfilter gepresst und durch Ausdrücken des letzteren die cruorreiche Flüssigkeit gesammelt. Man bringt diese in ein starkes Cylinderglas, leitet erst etwa eine halbe Stunde lang einen so lebhaften Sauerstoffgasstrom durch dieselbe, dass sich auf ihrer Oberfläche fortwährend ein grossblasiger Schaum befindet; und endlich leitet man Kohlensäuregas durch. Schon nach 5 Minuten beginnt die Krystallbildung und nachdem man 10—15 Minuten lang Kohlensäure durchgeleitet hat, lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen. In ungefähr 2 Stunden hat sich dann die ganze Krystallsubstanz abgeschieden. (Will man aus dem Blute von Thieren, deren Hämatokrystallin in Rhomboëdern, Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirt, diese Krystalle gewinnen, so muss man der Flüssigkeit, während des Durchleitens von Kohlensäure, eine kleine Menge von Spiritus oder Aether zusetzen, wobei sich bald ein dicker Krystallbrei bildet.) Die ausgeschiedenen Krystalle werden nun so lange mit reinem Wasser abgeschlämmt, bis sich alle fremdartigen Theile aufgelöst haben, was man daran erkennt, dass die abfiltrirte Flüssigkeit weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorquecksilber (Hg Cl), noch durch Zinnsolution (Sn Cl) gefällt wird. Setzt man dann viel Wasser hinzu, so erhält man die reine Lösung der Krystalle; doch ist es nicht möglich, durch Umkrystallisiren eine Reinigung zu bewerkstelligen, da man zwar durch langsames Verdunsten der Lösung wieder grosse, sogar dem unbewaffneten Auge sichtbare Krystalle erhalten kann, die sich aber sehr schnell wieder zersetzen, so dass es *Lehmann* unmöglich wurde, die Substanz ganz chemisch rein und frei von Zersetzungsproducten abzuscheiden.

Das Hämatokrystallin ist mehr oder weniger intensiv roth gefärbt und enthält viel Krystallwasser. Seine Krystalle verwittern an der Luft, zerfallen aber hierbei nicht zu einem undurchsichtigen Pulver, sondern bekommen Risse und Sprünge und trocknen zu einer hornartigen bröckligen Masse von muscheligem Bruche ein, erleiden aber hierbei stets eine theilweise Zersetzung. Beim Erhitzen liefert das Hämatokrystallin viele mit hellleuchtender Flamme brennende Gase; es ist in Alkohol und Aether unlöslich, wird durch erstern in einen in Wasser unlöslichen Zustand übergeführt. In Wasser ist das Hämatokrystallin des Blutes verschiedener Thiere verschieden leicht löslich (s. unten); es braucht zur Lösung ungefähr 100—200 Thle. Wasser. In seinen übrigen Eigenschaften zeigt das Hämatokrystallin genau die nämlichen Verhältnisse wie die Eiweisskörper; seine wässerige Lösung coagulirt beim Erhitzen auf 60—63° und die von dem Coagulum getrennte Flüssigkeit reagirt sauer (die von dem Eiweisscoagulum getrennte Flüssigkeit reagirt alkalisch) und enthält eine organische, mit den Basen syrupartige, nicht krystallisirbare Salze bildende Säure und saures phosphorsaures Alkali. Das reine Hämatokrystallin ist indifferent und hinterlässt beim Verbrennen 0,7—1,3 Procent Asche, welche grösstentheils aus Eisenoxyd und metaphosphorsauren Salzen besteht. Die chemische Zusammensetzung dieses Körpers genau zu ermitteln war nicht möglich, da er sich nicht rein darstellen liess; aus seinen Zersetzungen geht jedoch hervor, dass er als eine Verbindung von reinem oder modificirtem Blutfarbstoff mit Globulin oder einem andern Eiweisskörper und einer gepaarten Phosphorsäure (Glycerinphosphorsäure?) betrachtet werden kann, doch enthält er, wie schon erwähnt worden, stets auch noch Alkalien. Säuert man die Lösung des Hämatokrystallins mit Essigsäure an, so wird dasselbe nach Zusatz von neutralen Alkalisalzen wieder ausgefällt und umgekehrt wird es aus seiner mit neutralen Alkalisalzen versetzten Lösung durch Zusatz von Essigsäure gefällt; (eine Eigenthümlichkeit, welche alle Eiweisskörper zeigen). Bis jetzt kennt man das Hämatokrystallin in vier verschiedenen Krystallformen; 1) in Prismen, so wird es aus dem Blute der Milzvenen der Pferde und Hunde und aus dem Blute der Fische,

schüttelt man nach *v. Wittich* reines feingepulvertes Hämatoglobulin (s. Anmerk. S. 747) mit möglichst absolutem und

Igel, überhaupt der meisten Thiere erhalten; es ist in dieser Form in Wasser verhältnissmässig leicht löslich; 2) in Tetraëdern, aus dem Blute der Ratten, Mäuse und Meerschweinchen, ist das schwerst lösliche; 3) in hexagonalen, grossen, sechsseitigen Tafeln oder sechsseitigen rosettenförmig gruppirten Prismen, nur im Eichhörnchenblute, ist schwerer löslich als das prismatische; 4) in Rhomboëdern, im Hamsterblute, ist ebenfalls schwerer löslich.

Die farblosen Blutkügelchen oder Lymphkörperchen, Chyluskörperchen finden sich stets neben den gefärbten Blutkügelchen, doch in weit geringerer Menge. Diese sind fast kugelig, haben eine granulirte Hülle und entweder einen einfachen runden, selten einen ovalen oder nierenförmigen Kern, zuweilen auch mehrere aneinander liegende Kerne. Sie enthalten mehr Fette als die rothen Blutkügelchen, sind specifisch leichter und besitzen kein Hämatin. — Die farblosen Blutkügelchen finden sich ausser in dem Blute besonders auch noch in dem **Chylus** oder Milchsaft, der milchig opalisirenden, gelblichweissen oder blassröthlichen, schwach riechenden, wenig salzig schmeckenden, schwach alkalisch reagirenden, leicht gerinnbaren Flüssigkeit, welche die Chylusgefässe erfüllt und welche die bei der Verdauung gebildete, auf dem Wege in die Blutgefässe befindliche Flüssigkeit ist. — Ebenso finden sich diese Kügelchen auch in der sogenannten **Lymphe**, einer durchsichtigen bis trüben, salzig schmeckenden, schwach thierisch riechenden, alkalisch reagirenden, leicht gerinnbaren Flüssigkeit, welche die Lymphgefässe erfüllt und welche sich wahrscheinlich aus dem Safte bildet, der von den Capillargefässen des Blutes in das Paremchym der verschiedenen Organe zu deren Ernährung übergetreten ist.

2. Fibrin (s. S. 703). Das Fibrin findet sich im Blute sowie auch im Chylus und der Lymphe in aufgelöster Form, scheidet sich aber, wie wir schon mehrmals bemerkt haben, leicht aus, wenn diese Flüssigkeiten dem lebenden Organismus entzogen und heftig geschlagen oder ruhig hingestellt werden. Im ersten Falle gerinnt es allein; im zweiten Falle reisst es die Blutkügelchen an sich und bildet mit diesen den Blutkuchen (vergl. S. 746). Die Gerinnungsfähigkeit des Blutes wird also durch diese Fibrincoagulation bedingt; sie kann durch verschiedene Körper aufgehoben, gehemmt oder beschleunigt werden. Versetzt man z. B. das Blut mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so gerinnt es nicht mehr; durch Auflösungen von Zucker, Eiweiss oder schleimigen Stoffen wird seine Coagulation sehr verzögert u. s. w.

3. Albumin (s. S. 689). Das Albumin findet sich im Blute in bedeutender Menge und in wirklicher Lösung; es bleibt auch noch gelöst, nachdem sich das Fibrin ausgeschieden hat und bildet daher den Hauptbestandtheil des Blutserums (s. S. 746).

4. Fette. Das Blut enthält verhältnissmässig wenige Fette. Diese kommen entweder in diesem sogleich im verseiften Zustande an Alkalien gebunden vor oder sie sind unverseifbar. Nach *Boudet* ist das Blut ausgezeichnet durch seinen Gehalt an einem in perlmutterglänzenden, mit Wasser keine Emulsion bildenden, bei 36° schmelzenden, theilweise unverändert sublimirbaren, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslichen, durch Alkalien nicht verseifbaren, Stickstoff enthaltenden fettartigen Stoffe, dem sogenannten **Serolin.** Auch Cholesterin (s. S. 218) findet sich stets im Blute.

5. Andere organische Stoffe. In der neueren Zeit hat man im Blute noch verschiedene andere organische Verbindungen in geringer Menge aufgefunden, besonders Zucker, Harnstoff (s. diesen), Harnsäure, Hippursäure, Kreatin und Kreatinin (s. diese), sogenannte Extractivstoffe und eigenthümliche Riechstoffe.

6. Unorganische Salze. Von den mineralischen Bestandtheilen sind im Blute besonders Chlornatrium und Chlorkalium, phosphorsaure, kohlensaure und wenig schwefelsaure Alkalien enthalten. Das Eisen des Blutes gehört beinahe ausschliesslich nur dem Hämatin an.

7. Freie Gase. Von grosser Bedeutung ist das Absorptionsvermögen des Blutes für Gase. Wir finden in dem Blute der Arterien besonders viel freies Sauerstoffgas, doch auch Stickstoffgas und im Verhältnisse zum Sauerstoff weniger Kohlensäuregas. In dem Blute der Venen ist das Kohlensäuregas in sehr überwiegender Menge gegen das Sauerstoffgas enthalten. Die Gase des Blutes scheinen einen wesentlichen Einfluss auf die verschiedene Blutfärbung auszuüben.

Bei Krankheiten enthält das Blut selten andere Bestandtheile. Krankhaftes Blut unterscheidet sich vom normalen Blute gewöhnlich dadurch, dass der eine

viel wasserfreiem Alkohol anhaltend in einem verschlossenen Gefässe, lässt es dann mehrere Tage stehen und stellt das Gefäss in einen auf höchstens 50° erwärmten Raum. Der Alkohol färbt sich hierbei erst schwach, zuletzt intensiv granatroth, während ein schmutzig grauer Rückstand (Globulin mit Salzen) bleibt. Die erhaltene Lösung wird, nachdem sie erkaltet ist, abfiltrirt. Dieselbe enthält nun das reine Hämatin nebst etwas kohlensaurem Kali. Sie wird ganz vorsichtig mit etwas verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, was bei der geringen Menge von vorhandenem kohlensaurem Kali sehr schwierig ist. Es scheidet sich hierbei das reine Hämatin aus, setzt man aber zu viel Schwefelsäure hinzu, so löst es sich wieder auf, kann dann aber aus der sauren Lösung durch Neutralisation mit Ammoniak gefällt werden. Das gefällte Hämatin wird endlich durch Aether von den Fetten befreit. Im chemisch reinen Zustande erscheint das Hämatin in Form von kleinen, rothbraunen, geruch- und geschmacklosen, amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Essigsäure und Schwefelsäure leicht, in Salpetersäure wenig, in Chlorwasserstoff nicht löslichen Flocken. Enthält das Hämatin eine kleine Menge von Alkali, kohlensaurem Alkali oder einem Alkalisalze, so ist es in Wasser löslich und bleibt dann beim Verdunsten dieser Lösung in amorphen, unter dem Microscope zuweilen krystallinisch erscheinenden rothbraunen Körnern zurück. Diese lösen sich in Wasser leicht wieder mit rothbrauner, immer etwas in's Olivengrüne spielender Farbe auf; die Lösung coagulirt beim Erhitzen nicht, wird durch Bleioxyd und Kupferoxydsalze, sowie auch durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali gefällt.

Kocht man eine alkalische Hämatinlösung längere Zeit, so wird sie erst dunkelroth, später grün und es bilden sich wahrscheinlich andere Körper. (Ueber die aus dem Hämatin abzuleitenden Farbstoffe vergl. die Anmerk. über Blut, S. 748). Beim Erhitzen verkohlt das Hämatin ohne sich aufzublähen, verbrennt mit gelben, brenzlich riechenden Dämpfen und hinterlässt eine braungelbliche Asche. Chlor entfärbt das Hämatin, entzieht demselben

oder andere der wesentlichen Blutbestandtheile in zu geringer oder in zu grosser Menge vorkommt. Alle diese Verhältnisse können in einem Werke über Chemie jedoch nicht näher erörtert werden.

Das Blut der niedrigen oder wirbellosen Thiere scheint eine ganz andere Zusammensetzung zu besitzen als das der Wirbelthiere. Es ist gewöhnlich farblos, weiss und milchig oder auch grün oder blau gefärbt. In dem Blute der *Cephalopoden* hat man als Normalbestandtheil Kupfer (bis zu 2—3 Procent) aufgefunden, doch kein Eisen. Genaue Untersuchungen hierüber fehlen aber zur Zeit noch.

alles Eisen unter Bildung von Chloreisen (Fe^2Cl^3) und es bildet sich ein farbloses oder weisses, chlorhaltiges, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether lösliches Gerinnsel, welches *Mulder* als eine Verbindung von eisenfreiem Hämatin mit chloriger Säure betrachtet. Das Hämatin kann ohne eine Veränderung zu erleiden mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Phosphor gekocht werden. Salpetersäure zerstört dasselbe in der Wärme vollständig. Trockenes Chlorwasserstoffgas verwandelt das trockene Hämatin in eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, sauer reagirende, violette Masse. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dem Hämatin allmälig alles Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul, ohne dass die rothbraune Farbe des Farbstoffes hierdurch verschwindet.

4. Gallenfarbstoff, Gallenbraun, Cholepyrrhin, Biliphäïn = ? ($C^{32}H^{18}N^2O^9$ *Heintz.*)

Die Galle (s. Anmerk., S. 652) der Menschen und verschiedenen Thiere scheint hauptsächlich einen braunen Farbstoff, das sogenannte Biliphäïn, zu enthalten. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht möglich gewesen, dasselbe im reinen Zustande unmittelbar aus der frischen normalen Galle abzuscheiden und zu bestimmen, ob nicht die verschiedenen Thierklassen wesentlich verschiedene Farbstoffe enthalten. Man hat das Biliphäïn gewöhnlich nur aus den pathologischen Gallenconcrementen, sogenannten Gallensteinen, in welchen es fast immer an Kalkerde gebunden vorkömmt, auf die Weise dargestellt, dass man die gepulverten Gallensteine erst mit Alkohol, dann mit Aether extrahirte und die zurückbleibende Biliphäïn-Kalkerde durch verdünnte Salzsäure zersetzte, wobei ein noch sehr unreiner und kalkhaltiger Farbstoff zurückbleibt. *Heintz* hat denselben zur weiteren Reinigung bei Abschluss der Luft in kohlensaurem Natron gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt; doch geht aus den Untersuchungen von *Heintz* und *Scherer* über den Farbstoff der Gallensteine hervor, dass derselbe in den verschiedenen Gallensteinen eine verschiedene Zusammensetzung besitzt, was höchst wahrscheinlich darauf beruht, dass die Gallensteine nicht mehr den ursprünglichen Gallenfarbstoff, sondern sehr verschiedene Zersetzungsproducte oder Modificationen desselben enthalten.

Der im möglichst reinen Zustande abgeschiedene braune Gallenfarbstoff erscheint als ein amorphes, rothbraunes oder dunkelbraunes, in's Olivengrüne spielendes, geruch- und geschmackloses Pulver; in Wasser löst er sich nur in der Wärme

wenig mit gelber Farbe, ebenso in Aether, dagegen ist er in heissem Alkohol etwas leichter auflöslich. Die alkoholische Lösung ist dunkelbraun, färbt sich aber an der Luft grün. Kochende verdünnte Salzsäure löst wenig Biliphäin mit blauer Farbe; Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelbbrauner Farbe, indem sie sich damit vereinigen. Kalk und Barytwasser lösen es nicht auf, vereinigen sich aber damit, wie überhaupt die meisten Metalloxyde zu unlöslichen Verbindungen. Es wird daher der Gallenfarbstoff durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und die meisten Metalloxydsalze vollständig aus seinen Auflösungen gefällt.

Das Biliphäin zeichnet sich durch seine ausserordentlich grosse Umsetzbarkeit aus; es ist deshalb so sehr schwer rein zu erhalten. Lässt man seine Lösungen in Alkohol, Alkalien oder kohlensauren Alkalien nur kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so nehmen sie eine grüne Farbe an und durch Zusatz von Salzsäure wird ein grüner Farbstoff, das sogenannte **Biliverdin** oder **Gallengrün**, ausgefällt. Dieses ist amorph, pulverförmig, dunkelgrün, im trockenen Zustande fast schwarz, geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser nicht, in kochendem sehr wenig mit grünlicher Farbe, in Alkohol und Alkalien mit schöner dunkelgrüner Farbe, in Aether nicht löslich. Nach *Heintz* ist es = $C^{32}H^{18}N^{2}O^{10}$. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. — Ein anderer gelber krystallinischer Farbstoff, der wahrscheinlich ebenfalls aus dem ursprünglichen Gallenfarbstoff durch eine Umwandlung entsteht, das sogenannte **Bilifulvin, Gallengelb**, ist von *Berzelius* aufgefunden worden, doch noch fast gar nicht bekannt.

Wird das Biliphäin mit Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, übergossen, oder versetzt man die Lösungen desselben mit dieser Säure, so erleidet es eine interessante Farbenumwandlung, durch welche es besonders leicht zu entdecken ist. Es wird nämlich erst grün, dann kaum bemerkbar blau, schnell violett, langsamer roth und nach einiger Zeit gelb. Auf diese Weise hat man es in krankhaftem Blute, zuweilen auch in normalem und häufig in krankhaftem Harne nachgewiesen. — In der Hitze zersetzt sich das Biliphäin ohne vorher zu schmelzen. Chlorgas entfärbt dasselbe allmälig und führt es in einen farblosen, nicht näher bekannten Körper über.

5. Harnfarbstoff = ?

Wir sind zur Zeit durchaus nicht im Stande, über den oder die Körper, welchen der Harn (s. S. 633 Anmerk.) seine oft so verschiedene, gewöhnlich gelbe, rothgelbe, braungelbe oder rothe, selten blaue, schwärzliche, grüne Färbung verdankt, auch nur eine einzige ausgemachte Thatsache mitzu-

theilen. Der Harn scheint hauptsächlich einen gelben bis rothen oder braunen, sauer reagirenden, stickstoffhaltigen Farbstoff zu enthalten, der aber bis jetzt noch nicht rein ausgeschieden werden konnte, da er sich schon durch geringe Wärme, Luftzutritt u. s. w. sehr leicht verändert oder zersetzt und sich überdies nur in ungemein geringer Quantität im Harne vorfindet. Alle Chemiker und Physiologen, die bis jetzt Untersuchungen über den oder die Farbstoffe des Harns veröffentlichten, haben uns weniger mit Kenntnissen bereichert, sondern fast ausschliesslich nur mit Namen für die unbekannten fraglichen Körper förmlich überschwemmt. Man hat für Harnfarbstoffe besonders folgende Namen publicirt: Harnroth, Urerythrin, Urophäïn, Uroxanthin, Uroglaucin Urrhodin, Cyanurin u. a. m.

4. Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe.

Diese Reihe von stickstoffhaltigen indifferenten Verbindungen ist gleichsam nur als eine provisorisch aufgestellte zu betrachten, da diejenigen Substanzen, welche wir ihr zutheilen, im Allgemeinen wenig gemeinschaftliche Charaktere besitzen, so dass sich erwarten lässt, dass sich dieselben, wenn wir dereinst ihre wahre innere Constitution und Herkunft besser erkannt haben werden, passender mit den Verbindungen abhandeln lassen, deren Producte oder Abkömmlinge sie sind. In dieser Weise haben wir in der That schon mehrere stickstoffhaltige Verbindungen, die wir dieser Reihe hätten einverleiben können, früher betrachtet, so das Asparagin = $C^4H^4NO^3$, welches als das Amid der Aepfelsäure erkannt worden ist, auf S. 117; das Allantoïn = $C^8H^5N^4O^5$ unter den Zersetzungsproducten der Harnsäure auf S. 641; ferner einige interessante Körper, die aber bis jetzt noch nicht fertig gebildet in der Natur angetroffen worden sind:

das Glycocoll = $C^4H^5NO^4$ auf S. 646,
das Alanin . . = $C^6H^7NO^4$ auf S. 172,
⋮ ⋮ ⋮ ⋮
das Leucin . . = $C^{12}H^{13}NO^4$ auf S. 677 und 678.

Diese sind die drei Glieder einer homologen Reihe, von welcher je das folgende Glied C^2H^2 mehr enthält als das vorhergehende; sie stimmen darin mit einander überein, dass

sie durch salpetrige Säure in mit einander analoge Säuren übergeführt werden, als deren Amide sie sich betrachten lassen (vergl. bei jedem einzelnen dieser Körper). Auch das Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^{6}$ ist auf S. 679 und das schwefelhaltige Taurin = $C^{4}H^{7}NS^{2}O^{6}$ auf S. 663 schon abgehandelt worden. Es bleiben uns daher nur noch folgende Verbindungen:

1. Amygdalin . = $C^{40}H^{27}NO^{22}$
2. Cystin . . . = $C^{6}H^{6}NS^{2}O^{4}$
3. Hypoxanthin = $C^{5}H^{2}N^{2}O$
4. Xanthin . . = $C^{5}H^{2}N^{2}O^{2}$
5. Kreatin . . = $C^{8}H^{9}N^{3}O^{4}$.

Von diesen wird nur das Amygdalin im Pflanzenreiche gefunden; die übrigen sind thierische Producte. Cystin und Xanthin sind jedoch bis jetzt nur in pathologischen Concrementen (Harnsteinen, Nierensteinen) bestimmt nachgewiesen worden. Das Kreatin ist als ein Uebergangsglied zu den organischen Basen zu betrachten.

1. Amygdalin = $C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Amygdalin ist einer der wenigen stickstoffhaltigen Körper, welche ausser den Proteïnsubstanzen in dem Pflanzenreiche angetroffen werden. Bis vor kurzer Zeit dachte man, sein Vorkommen sei ausschliesslich nur auf die der Familie der *Amygdaleae* angehörenden Pflanzen beschränkt und zwar sei es hauptsächlich ein Hauptbestandtheil der bittern Mandeln, der Pfirsichkerne u. s. w. In der neueren Zeit hat aber besonders *Wicke* nachgewiesen, dass es sich auch in vielen Pflanzen aus der Familie der *Pomaceae* theils in der Rinde, theils in den Blättern und jungen Trieben, allerdings nur in geringerer Menge findet, so z. B. in *Sorbus aucuparia*, *hybrida* und *torminalis*, *Amelanchier vulgaris*, *Cotoneaster vulgaris* etc. Nach *Wicke* wird das Amygdalin gleich der Stärke im Herbst abgelagert, daher sein Vorkommen in vielen Kernen, und es betheiligt sich sowohl bei den Pflanzen der *Amygdaleae*, wie bei denen der *Pomaceae* an der Zellenbildung. Künstlich hat das Amygdalin noch nicht gebildet werden können. Zu seiner Darstellung werden die bittern Mandeln zunächst so vollständig

als möglich durch Auspressen vom fetten Oele befreit, der rückständige Kuchen wird mehrmals mit siedendem starkem (90—95procentigem) Alkohol ausgekocht, die erhaltenen Auszüge siedend heiss durch Leinwand filtrirt und von denselben $^5/_6$ vom Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit der Hälfte seines Volumens Aether vermischt, wodurch sich ein krystallinischer Brei von Amygdalinkrystallen bildet. Dieser wird auf ein Filter geworfen, mit Aether zur Entfernung des noch vorhandenen Oeles ausgewaschen und aus der Masse durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das reine Amygdalin gewonnen.

Das Amygdalin krystallisirt in zarten, blendend weissen, perlmutterglänzenden, geruch- und fast geschmacklosen, schwach bitter schmeckenden, in Wasser besonders bei 40° leicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem in grosser Menge, in Aether nicht löslichen Schüppchen. Seine wässerige Lösung ist vollkommen wasserhell und giebt beim Verdampfen grössere, durchsichtige, prismatische, concentrisch gruppirte Krystalle, welche ausser Amygdalin noch 6 (?) Aeq. Wasser enthalten. Innerlich genossen wirkt das Amygdalin nicht giftig. Es ist nicht fähig Verbindungen zu bilden und ganz indifferent.

Umsetzungen und Zersetzungen: In höherer Temperatur zersetzt sich das Amygdalin vollständig. Die interessantesten Veränderungen erleidet es aber durch Fermente. Bringt man eine wässerige Lösung von Amygdalin in der Wärme mit Synaptas (s. S. 696) in Berührung, so zerfällt es zu Blausäure (s. S. 73), Bittermandelöl (s. S. 239) und Zucker. Aus dieser höchst merkwürdigen Zersetzungsweise glaubt man einen Schluss auf die Constitution des Amygdalins machen zu dürfen und betrachtet dasselbe gewöhnlich als eine gepaarte Verbindung von Bittermandelöl und Blausäure mit Zucker, denn:

1 Aeq. Bittermandelöl	$= C^{14}H^{6} — O^{2}$
1 Aeq. Blausäure	$= C^{2}H\ N —$
2 Aeq. Zucker.	$= C^{24}H^{20} — O^{20}$
bilden zusammen 1 Aeq. Amygdalin	$= C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Wird das Amygdalin nach *Ranke* mit zweifach kohlensaurem Natron und Hefe versetzt, so geht es in eine Gährung über, wobei sich ein in Alkohol und Aether löslicher krystallisirbarer Körper, Ammoniak und Ameisensäure, doch keine Blausäure bilden. Eine ganz analoge Zersetzung erleide das Amygdalin auch bei seinem Durchgang durch den Organismus. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit dem Amygdalin eine Lösung, die sich beim Erhitzen schwärzt. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entweichen Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und später Benzoësäure und im Rückstande

befindet sich viel schwefelsaures Ammoniak. Bei der Destillation mit Salpetersäure tritt eine ganz analoge Zersetzung zu Ameisensäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und Ammoniak ein. Löst man nach *Wöhler* Amygdalin in rauchender Salzsäure, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen erst gelb, dann braun und bei stärkerem Erhitzen scheidet sich eine grosse Menge eines schwarzbraunen pulverigen Humuskörpers aus; die von diesem getrennte Flüssigkeit hinterlässt einen schwarzbraunen syrupförmigen Rückstand, welcher ein Gemenge von Mandelsäure (s. S. 244), Huminsäure (s. S. 425) und Salmiak ist. — Leitet man in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich kein humusartiger Körper aus, sondern es bildet sich neben Salmiak zugleich eine in Wasser untersinkende, darin etwas lösliche, bitter und etwas zusammenziehend schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, flüssige Verbindung, welche wahrscheinlich **amygdalinsaures Aethyloxyd** ist. — Wird das Amygdalin mit wasserfreiem Baryt gemengt und erwärmt, so tritt eine heftige Zersetzung ein; es entweichen dicke weisse Dämpfe eines eigenthümlich riechenden Oeles, Ammoniak und in dem braunen Rückstand befindet sich kohlensaurer Baryt. Kocht man Amygdalin so lange mit Barytwasser (auch Kalilauge bewirkt diese Zersetzung), als noch Ammoniak entweicht, leitet durch die heisse Flüssigkeit zur Abscheidung des überschüssigen Barytes einen Strom von Kohlensäure, so erhält man beim Verdampfen der heiss filtrirten Lösung einen gummiartigen, beim Erhitzen auf 190° weiss und porcellanartig werdenden, sich sonst nicht zersetzenden Rückstand von **amygdalinsaurer Baryterde** = $BaO, C^{40}H^{26}O^{24}$, welche bei 190° getrocknet mit Begierde Wasser aufnimmt, überhaupt in Wasser leicht löslich ist. Wird ihre Lösung zur Abscheidung des Barytes vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man aus der vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit beim Verdampfen die reine **Amygdalinsäure** = $HO, C^{40}H^{26}O^{24}$. Diese ist gummiartig, wenig krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich, von schwach saurem Geschmacke; sie giebt mit den Metalloxyden in Wasser lösliche, nicht krystallisirende, gummiartige Salze. Man kann sie zusammengesetzt betrachten aus:

1 Aeq. Bittermandelöl	= $C^{14}H^{6}O^{2}$
1 Aeq. Ameisensäure	= $C^{2}H\ O^{3}$
2 Aeq. Zucker	= $C^{24}H^{20}O^{20}$
1 Aeq. Amygdalinsäurehydrat	= $C^{40}H^{27}O^{25}$.

Durch Braunstein und Schwefelsäure wird sie zu Ameisensäure, Bittermandelöl, Kohlensäure und Wasser zerlegt.

2. Cystin, Cysticoxyd, Blasenoxyd = $C^{6}H^{6}NS^{2}O^{4}$.

Das Cystin ist kein Normalbestandtheil des thierischen Organismus, wenigstens kann es zur Zeit nicht als solcher betrachtet werden, sondern dasselbe findet sich noch am häufig-

sten in einzelnen Blasensteinen (*Taylor* fand unter 129 Blasensteinen nur zwei cystinhaltige), in seltenen Fällen ist es jedoch auch schon unter den Harnsedimenten und im Harne selbst nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung werden die cystinhaltigen Harnsteine entweder in Ammoniak gelöst und aus der Lösung durch Verdunsten an der Luft, oder sie werden in Kalilauge gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von Essigsäure das Cystin erhalten, welches durch Auskochen mit Wasser von etwa beigemengten harnsauren Salzen befreit wird.

Das Cystin krystallisirt aus seiner ammoniakalischen Lösung in farblosen, durchsichtigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol ganz unauflöslichen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, welche besonders deutlich unter dem Microscope zu erkennen sind. Es ist in Mineralsäuren und Oxalsäure leicht, nicht in Essigsäure und andern organischen Säuren löslich; ebenso kann es auch in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit Ausnahme des kohlensauren Ammoniaks leicht gelöst werden. Aus seinen sauren Lösungen wird es durch kohlensaures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure wieder unverändert niedergeschlagen.

Das Cystin zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen und entwickelt Ammoniak nebst einem sehr unangenehm etwas knoblauchähnlich riechenden Körper; an der Luft lässt es sich entzünden, verbrennt mit blaugrüner Farbe und entwickelt auch hierbei einen charakteristischen eigenthümlichen Knoblauchgeruch. Salpetersäure zerstört das Cystin und verwandelt es in eine rothbraune Masse. — Kocht man das Cystin mit Alkalien, so entweicht erst Ammoniak und später ein leicht entzündliches, mit blauer Flamme brennendes Gas. Das Cystin kann mit den Mineralsäuren, sowie auch mit Chlorwasserstoff farblose, krystallisirende Verbindungen bilden. Auch mit Kali und Natron vereinigt es sich chemisch zu krystallinischen Körpern, die aber alle aus Mangel an Material nicht genau untersucht werden konnten. Besonders merkwürdig ist das Cystin durch seinen hohen Schwefelgehalt (25—26 Procent), welcher uns auf eine Beziehung desselben zum Taurin (s. S. 663) leitet.

3. Hypoxanthin = $C^5H^2N^2O$.

Das Hypoxanthin ist zuerst von *Scherer* in der durch Auskochen der Milz mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit *)

*) Nach *Scherer*'s Untersuchungen enthält die **Milzflüssigkeit** ausser dem Hypoxanthin noch einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen, krystallisirbaren, doch noch nicht genauer bekannten Stoff, das **Lienin**, welcher sich seiner Zusammen-

entdeckt worden. Später hat *Scherer* dasselbe nicht nur in der Menschen- und Ochsenmilz, sondern auch in der Herzmuskelflüssigkeit und im Ochsenblute nachgewiesen. Zu seiner Darstellung kocht man zerhackte Ochsenmilz mit Wasser aus, versetzt die erhaltene Milzflüssigkeit mit Barytwasser, concentrirt die von dem hierdurch entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit etwas und versetzt sie ohne vorher zu filtriren mit Schwefelsäure; der nun entstehende Niederschlag ist ein Gemenge von Hypoxanthin, Harnsäure und schwefelsaurer Baryterde. Er wird gesammelt, mit verdünnter Kalilauge behandelt, die erhaltene filtrirte alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt und dadurch ein bei längerem Stehen krystallinischer Niederschlag (Harnsäure und Hypoxanthin) erhalten. Das gewonnene Gemenge von Harnsäure und Hypoxanthin wird nochmals in Kalilauge gelöst und aus der Lösung die Harnsäure durch Zusatz einer Salmiaklösung ausgefällt; die von dem gefällten harnsauren Ammoniak getrennte Flüssigkeit wird zum Verdunsten hingestellt, wobei das Hypoxanthin herauskrystallisirt. Es wird nochmals in Ammoniak gelöst und durch Verdunsten seiner filtrirten Lösung rein erhalten.

Das reine Hypoxanthin bildet eine weisse, blättrig krystallinische oder pulverig krystallinische, weiche, leicht zerreibliche, nicht glänzende, neutral reagirende, geruch- und geschmacklose Masse; es bedarf zu seiner Lösung 1090 Thle. kaltes und 180 Thle. siedendes Wasser. In Alkalien löst es sich leicht und wird aus der Lösung durch Kohlensäure oder Salzsäure wieder unverändert ausgeschieden. In Salpetersäure löst sich das Hypoxanthin mit Gasentwicklung, die erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdampfen bis zur Trockniss einen gelben Fleck, der sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte roth, beim Erwärmen lebhaft purpurroth, fast wie Murexid färbt. Wird es mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so scheiden sich beim Erkalten weisse, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle aus. — Wird es mit Wasser und Bleisuperoxyd (PbO^2) gekocht, so tritt schwache Gasentwicklung ein und aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich nach der Concentration kleine, gelbe, warzenförmige Krystallgruppen aus. Das Hypoxanthin enthält nur 2 Aeq. Sauerstoff weniger als das Hydrat der Harnsäure, zu welchem letzteren es wahrscheinlich

setzung nach zunächst an die Gallenstoffe anschliesst; ferner einen eiweissartigen eisenreichen Körper; kohlenstoffreiche Farbstoffe, welche viele Analogie zu den Harn- und Gallenfarbstoffen besitzen, freie Milchsäure und flüchtige Säuren der Ameisensäuregruppe; viel Eisen an Milchsäure oder Essigsäure gebunden und unorganische Bestandtheile. — Dagegen fand *Scherer* in der Milz kein Kreatin (s. dieses).

theilen. Der Harn scheint hauptsächlich einen gelben bis rothen oder braunen, sauer reagirenden, stickstoffhaltigen Farbstoff zu enthalten, der aber bis jetzt noch nicht rein ausgeschieden werden konnte, da er sich schon durch geringe Wärme, Luftzutritt u. s. w. sehr leicht verändert oder zersetzt und sich überdies nur in ungemein geringer Quantität im Harne vorfindet. Alle Chemiker und Physiologen, die bis jetzt Untersuchungen über den oder die Farbstoffe des Harns veröffentlichten, haben uns weniger mit Kenntnissen bereichert, sondern fast ausschliesslich nur mit Namen für die unbekannten fraglichen Körper förmlich überschwemmt. Man hat für Harnfarbstoffe besonders folgende Namen publicirt: Harnroth, Urerythrin, Urophäïn, Uroxanthin, Uroglaucin Urrhodin, Cyanurin u. a. m.

4. Reihe der stickstoffhaltigen Neutralstoffe.

Diese Reihe von stickstoffhaltigen indifferenten Verbindungen ist gleichsam nur als eine provisorisch aufgestellte zu betrachten, da diejenigen Substanzen, welche wir ihr zutheilen, im Allgemeinen wenig gemeinschaftliche Charaktere besitzen, so dass sich erwarten lässt, dass sich dieselben, wenn wir dereinst ihre wahre innere Constitution und Herkunft besser erkannt haben werden, passender mit den Verbindungen abhandeln lassen, deren Producte oder Abkömmlinge sie sind. In dieser Weise haben wir in der That schon mehrere stickstoffhaltige Verbindungen, die wir dieser Reihe hätten einverleiben können, früher betrachtet, so das Asparagin $= C^4H^4NO^3$, welches als das Amid der Aepfelsäure erkannt worden ist, auf S. 117; das Allantoïn $= C^8H^5N^4O^5$ unter den Zersetzungsproducten der Harnsäure auf S. 641; ferner einige interessante Körper, die aber bis jetzt noch nicht fertig gebildet in der Natur angetroffen worden sind:

das Glycocoll $= C^4H^5NO^4$ auf S. 646,
das Alanin . . $= C^6H^7NO^4$ auf S. 172,
⋮ ⋮ ⋮ ⋮
das Leucin . . $= C^{12}H^{13}NO^4$ auf S. 677 und 678.

Diese sind die drei Glieder einer homologen Reihe, von welcher je das folgende Glied C^2H^2 mehr enthält als das vorhergehende; sie stimmen darin mit einander überein, dass

sie durch salpetrige Säure in mit einander analoge Säuren übergeführt werden, als deren Amide sie sich betrachten lassen (vergl. bei jedem einzelnen dieser Körper). Auch das Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^{6}$ ist auf S. 679 und das schwefelhaltige Taurin = $C^{4}H^{7}NS^{2}O^{6}$ auf S. 663 schon abgehandelt worden. Es bleiben uns daher nur noch folgende Verbindungen:

1. Amygdalin . = $C^{40}H^{27}NO^{22}$
2. Cystin . . . = $C^{6}H^{6}NS^{2}O^{4}$
3. Hypoxanthin = $C^{5}H^{2}N^{2}O$
4. Xanthin . . = $C^{5}H^{2}N^{2}O^{2}$
5. Kreatin . . = $C^{8}H^{9}N^{3}O^{4}$.

Von diesen wird nur das Amygdalin im Pflanzenreiche gefunden; die übrigen sind thierische Producte. Cystin und Xanthin sind jedoch bis jetzt nur in pathologischen Concrementen (Harnsteinen, Nierensteinen) bestimmt nachgewiesen worden. Das Kreatin ist als ein Uebergangsglied zu den organischen Basen zu betrachten.

1. Amygdalin = $C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Amygdalin ist einer der wenigen stickstoffhaltigen Körper, welche ausser den Proteïnsubstanzen in dem Pflanzenreiche angetroffen werden. Bis vor kurzer Zeit dachte man, sein Vorkommen sei ausschliesslich nur auf die der Familie der *Amygdaleae* angehörenden Pflanzen beschränkt und zwar sei es hauptsächlich ein Hauptbestandtheil der bittern Mandeln, der Pfirsichkerne u. s. w. In der neueren Zeit hat aber besonders *Wicke* nachgewiesen, dass es sich auch in vielen Pflanzen aus der Familie der *Pomaceae* theils in der Rinde, theils in den Blättern und jungen Trieben, allerdings nur in geringerer Menge findet, so z. B. in *Sorbus aucuparia, hybrida* und *torminalis, Amelanchier vulgaris, Cotoneaster vulgaris* etc. Nach *Wicke* wird das Amygdalin gleich der Stärke im Herbst abgelagert, daher sein Vorkommen in vielen Kernen, und es betheiligt sich sowohl bei den Pflanzen der *Amygdaleae*, wie bei denen der *Pomaceae* an der Zellenbildung. Künstlich hat das Amygdalin noch nicht gebildet werden können. Zu seiner Darstellung werden die bittern Mandeln zunächst so vollständig

als möglich durch Auspressen vom fetten Oele befreit, der rückständige Kuchen wird mehrmals mit siedendem starkem (90—95procentigem) Alkohol ausgekocht, die erhaltenen Auszüge siedend heiss durch Leinwand filtrirt und von denselben $^5/_6$ vom Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit der Hälfte seines Volumens Aether vermischt, wodurch sich ein krystallinischer Brei von Amygdalinkrystallen bildet. Dieser wird auf ein Filter geworfen, mit Aether zur Entfernung des noch vorhandenen Oeles ausgewaschen und aus der Masse durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das reine Amygdalin gewonnen.

Das Amygdalin krystallisirt in zarten, blendend weissen, perlmutterglänzenden, geruch- und fast geschmacklosen, schwach bitter schmeckenden, in Wasser besonders bei 40° leicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem in grosser Menge, in Aether nicht löslichen Schüppchen. Seine wässerige Lösung ist vollkommen wasserhell und giebt beim Verdampfen grössere, durchsichtige, prismatische, concentrisch gruppirte Krystalle, welche ausser Amygdalin noch 6 (?) Aeq. Wasser enthalten. Innerlich genossen wirkt das Amygdalin nicht giftig. Es ist nicht fähig Verbindungen zu bilden und ganz indifferent.

Umsetzungen und Zersetzungen: In höherer Temperatur zersetzt sich das Amygdalin vollständig. Die interessantesten Veränderungen erleidet es aber durch Fermente. Bringt man eine wässerige Lösung von Amygdalin in der Wärme mit Synaptas (s. S. 696) in Berührung, so zerfällt es zu Blausäure (s. S. 73), Bittermandelöl (s. S. 239) und Zucker. Aus dieser höchst merkwürdigen Zersetzungsweise glaubt man einen Schluss auf die Constitution des Amygdalins machen zu dürfen und betrachtet dasselbe gewöhnlich als eine gepaarte Verbindung von Bittermandelöl und Blausäure mit Zucker, denn:

1 Aeq. Bittermandelöl	=	$C^{14}H^{6}-O^{2}$
1 Aeq. Blausäure	=	$C^{2}H\ N\ -$
2 Aeq. Zucker.	=	$C^{24}H^{20}-O^{20}$
bilden zusammen 1 Aeq. Amygdalin	=	$C^{40}H^{27}N\,O^{22}$.

Wird das Amygdalin nach *Ranke* mit zweifach kohlensaurem Natron und Hefe versetzt, so geht es in eine Gährung über, wobei sich ein in Alkohol und Aether löslicher krystallisirbarer Körper, Ammoniak und Ameisensäure, doch keine Blausäure bilden. Eine ganz analoge Zersetzung erleide das Amygdalin auch bei seinem Durchgang durch den Organismus. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit dem Amygdalin eine Lösung, die sich beim Erhitzen schwärzt. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entweichen Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und später Benzoësäure und im Rückstande

befindet sich viel schwefelsaures Ammoniak. Bei der Destillation mit Salpetersäure tritt eine ganz analoge Zersetzung zu Ameisensäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und Ammoniak ein. Löst man nach *Wöhler* Amygdalin in rauchender Salzsäure, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen erst gelb, dann braun und bei stärkerem Erhitzen scheidet sich eine grosse Menge eines schwarzbraunen pulverigen Humuskörpers aus; die von diesem getrennte Flüssigkeit hinterlässt einen schwarzbraunen syrupförmigen Rückstand, welcher ein Gemenge von Mandelsäure (s. S. 244), Huminsäure (s. S. 425) und Salmiak ist. — Leitet man in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich kein humusartiger Körper aus, sondern es bildet sich neben Salmiak zugleich eine in Wasser untersinkende, darin etwas lösliche, bitter und etwas zusammenziehend schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, flüssige Verbindung, welche wahrscheinlich **amygdalinsaures Aethyloxyd** ist. — Wird das Amygdalin mit wasserfreiem Baryt gemengt und erwärmt, so tritt eine heftige Zersetzung ein, es entweichen dicke weisse Dämpfe eines eigenthümlich riechenden Oeles, Ammoniak und in dem braunen Rückstand befindet sich kohlensaurer Baryt. Kocht man Amygdalin so lange mit Barytwasser (auch Kalilauge bewirkt diese Zersetzung), als noch Ammoniak entweicht, leitet durch die heisse Flüssigkeit zur Abscheidung des überschüssigen Barytes einen Strom von Kohlensäure, so erhält man beim Verdampfen der heiss filtrirten Lösung einen gummiartigen, beim Erhitzen auf 190° weiss und porcellanartig werdenden, sich sonst nicht zersetzenden Rückstand von **amygdalinsaurer Baryterde** = $BaO, C^{40}H^{26}O^{24}$, welche bei 190° getrocknet mit Begierde Wasser aufnimmt, überhaupt in Wasser leicht löslich ist. Wird ihre Lösung zur Abscheidung des Barytes vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man aus der vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit beim Verdampfen die reine **Amygdalinsäure** = $HO, C^{40}H^{26}O^{24}$. Diese ist gummiartig, wenig krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich, von schwach saurem Geschmacke; sie giebt mit den Metalloxyden in Wasser lösliche, nicht krystallisirende, gummiartige Salze. Man kann sie zusammengesetzt betrachten aus:

1 Aeq. Bittermandelöl.	= $C^{14}H^{6}O^{2}$
1 Aeq. Ameisensäure	= $C^{2}H\ O^{3}$
2 Aeq. Zucker	= $C^{24}H^{20}O^{20}$
1 Aeq. Amygdalinsäurehydrat	= $C^{40}H^{27}O^{25}$.

Durch Braunstein und Schwefelsäure wird sie zu Ameisensäure, Bittermandelöl, Kohlensäure und Wasser zerlegt.

2. Cystin, Cysticoxyd, Blasenoxyd = $C^{6}H^{6}NS^{2}O^{4}$.

Das Cystin ist kein Normalbestandtheil des thierischen Organismus, wenigstens kann es zur Zeit nicht als solcher betrachtet werden, sondern dasselbe findet sich noch am häufig-

sten in einzelnen Blasensteinen (*Taylor* fand unter 129 Blasensteinen nur zwei cystinhaltige), in seltenen Fällen ist es jedoch auch schon unter den Harnsedimenten und im Harne selbst nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung werden die cystinhaltigen Harnsteine entweder in Ammoniak gelöst und aus der Lösung durch Verdunsten an der Luft, oder sie werden in Kalilauge gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von Essigsäure das Cystin erhalten, welches durch Auskochen mit Wasser von etwa beigemengten harnsauren Salzen befreit wird.

Das Cystin krystallisirt aus seiner ammoniakalischen Lösung in farblosen, durchsichtigen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol ganz unauflöslichen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, welche besonders deutlich unter dem Microscope zu erkennen sind. Es ist in Mineralsäuren und Oxalsäure leicht, nicht in Essigsäure und andern organischen Säuren löslich; ebenso kann es auch in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit Ausnahme des kohlensauren Ammoniaks leicht gelöst werden. Aus seinen sauren Lösungen wird es durch kohlensaures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure wieder unverändert niedergeschlagen.

Das Cystin zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen und entwickelt Ammoniak nebst einem sehr unangenehm etwas knoblauchähnlich riechenden Körper; an der Luft lässt es sich entzünden, verbrennt mit blaugrüner Farbe und entwickelt auch hierbei einen charakteristischen eigenthümlichen Knoblauchgeruch. Salpetersäure zerstört das Cystin und verwandelt es in eine rothbraune Masse. — Kocht man das Cystin mit Alkalien, so entweicht erst Ammoniak und später ein leicht entzündliches, mit blauer Flamme brennendes Gas. Das Cystin kann mit den Mineralsäuren, sowie auch mit Chlorwasserstoff farblose, krystallisirende Verbindungen bilden. Auch mit Kali und Natron vereinigt es sich chemisch zu krystallinischen Körpern, die aber alle aus Mangel an Material nicht genau untersucht werden konnten. Besonders merkwürdig ist das Cystin durch seinen hohen Schwefelgehalt (25—26 Procent), welcher uns auf eine Beziehung desselben zum Taurin (s. S. 663) leitet.

3. Hypoxanthin = $C^5H^2N^2O$.

Das Hypoxanthin ist zuerst von *Scherer* in der durch Auskochen der Milz mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit *)

*) Nach *Scherer*'s Untersuchungen enthält die **Milzflüssigkeit** ausser dem Hypoxanthin noch einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen, krystallisirbaren, doch noch nicht genauer bekannten Stoff, das **Lienin**, welcher sich seiner Zusammen-

entdeckt worden. Später hat *Scherer* dasselbe nicht nur in der Menschen- und Ochsenmilz, sondern auch in der Herzmuskelflüssigkeit und im Ochsenblute nachgewiesen. Zu seiner Darstellung kocht man zerhackte Ochsenmilz mit Wasser aus, versetzt die erhaltene Milzflüssigkeit mit Barytwasser, concentrirt die von dem hierdurch entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit etwas und versetzt sie ohne vorher zu filtriren mit Schwefelsäure; der nun entstehende Niederschlag ist ein Gemenge von Hypoxanthin, Harnsäure und schwefelsaurer Baryterde. Er wird gesammelt, mit verdünnter Kalilauge behandelt, die erhaltene filtrirte alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt und dadurch ein bei längerem Stehen krystallinischer Niederschlag (Harnsäure und Hypoxanthin) erhalten. Das gewonnene Gemenge von Harnsäure und Hypoxanthin wird nochmals in Kalilauge gelöst und aus der Lösung die Harnsäure durch Zusatz einer Salmiaklösung ausgefällt; die von dem gefällten harnsauren Ammoniak getrennte Flüssigkeit wird zum Verdunsten hingestellt, wobei das Hypoxanthin herauskrystallisirt. Es wird nochmals in Ammoniak gelöst und durch Verdunsten seiner filtrirten Lösung rein erhalten.

Das reine Hypoxanthin bildet eine weisse, blättrig krystallinische oder pulverig krystallinische, weiche, leicht zerreibliche, nicht glänzende, neutral reagirende, geruch- und geschmacklose Masse; es bedarf zu seiner Lösung 1090 Thle. kaltes und 180 Thle. siedendes Wasser. In Alkalien löst es sich leicht und wird aus der Lösung durch Kohlensäure oder Salzsäure wieder unverändert ausgeschieden. In Salpetersäure löst sich das Hypoxanthin mit Gasentwicklung, die erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdampfen bis zur Trockniss einen gelben Fleck, der sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte roth, beim Erwärmen lebhaft purpurroth, fast wie Murexid färbt. Wird es mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so scheiden sich beim Erkalten weisse, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle aus. — Wird es mit Wasser und Bleisuperoxyd (PbO^2) gekocht, so tritt schwache Gasentwicklung ein und aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich nach der Concentration kleine, gelbe, warzenförmige Krystallgruppen aus. Das Hypoxanthin enthält nur 2 Aeq. Sauerstoff weniger als das Hydrat der Harnsäure, zu welchem letzteren es wahrscheinlich

setzung nach zunächst an die Gallenstoffe anschliesst; ferner einen eiweissartigen eisenreichen Körper; kohlenstoffreiche Farbstoffe, welche viele Analogie zu den Harn- und Gallenfarbstoffen besitzen, freie Milchsäure und flüchtige Säuren der Ameisensäuregruppe; viel Eisen an Milchsäure oder Essigsäure gebunden und unorganische Bestandtheile. — Dagegen fand *Scherer* in der Milz kein Kreatin (s. dieses).

in einer nahen Beziehung steht, wie sein gemeinschaftliches Vorkommen mit demselben in der Milz vermuthen lässt.

4. Xanthin, Xanthicoxyd, Harnoxyd, harnige Säure $= C^5H^2N^2O^2$.

Das Xanthin findet sich nur äusserst selten in Blasensteinen, welche dann dadurch charakterisirt sind, dass sie beim Reiben Wachsglanz annehmen. Zu seiner Darstellung löst man die xanthinhaltigen Harnsteine in Kalilauge auf und leitet durch die filtrirte alkalische Auflösung einen Strom von Kohlensäure, wodurch das Xanthin ausgefällt wird. Dieses erscheint im frisch gefällten Zustande als weisses, nicht krystallinisches, erdiges Pulver, welches beim Trocknen zu einer harten, blassgelb gefärbten Masse eintrocknet, die beim Reiben wachsglänzend wird. Es ist völlig indifferent, geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, Aether, Salzsäure und Oxalsäure nicht, in Ammoniak ziemlich, in Kali- und Natronlauge sehr leicht löslich, doch wird es aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Salpetersäure löst es ohne Gasentwicklung und beim Verdunsten der Lösung bleibt eine rein gelbe, selbst durch Ammoniak nicht roth werdende Masse zurück. In Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe. Bestimmte Verbindungen desselben mit Säuren oder Basen hat man noch nicht darstellen können.

Das Xanthin zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, entwickelt hierbei viel Blausäure und verbreitet einen eigenthümlichen Geruch. Unterchlorigsaures Natron bringt in seiner alkalischen Lösung ein Farbenspiel von blau, braun und gelb hervor. Das Xanthin enthält 1 Aeq. Sauerstoff weniger als das Hydrat der Harnsäure und 1 Aeq. Sauerstoff mehr als das Hypoxanthin, unterscheidet sich übrigens durch seine Eigenschaften von beiden Körpern auf das Bestimmteste. — *Göbel d. ä.* glaubte das Xanthin auch in den orientalischen Bezoaren aufgefunden zu haben; doch hat *Göbel d. j.* gezeigt, dass diese Angabe irrig war, indem jenes Xanthin sich als Ellagsäure erwies. — In der neuesten Zeit haben auch *Chevallier* und *Lassaigne* in einem abnormen Falle, in auf der Schleimhaut der Verdauungsorgane (eines an Schleimhautentzündung Verstorbenen und schon zwei Monate beerdigt Gewesenen) sitzenden, kleinen, weisslichen Körnern, eine dem Xanthin ähnliche, doch nicht näher beschriebene Substanz aufgefunden, die sie **Cystinoïd-Tuberkeln** oder **Xantho-Cystin** nennen.

5. Kreatin = $C^8H^9N^3O^4$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Kreatin haben wir erst vor wenigen Jahren durch *Liebig's* ausgezeichnete Untersuchungen der Fleischflüssigkeit *) näher kennen gelernt. Dasselbe findet sich in mehr oder weniger grosser Menge in dem Fleische

*) Schon in der Anmerkung auf S. 706 wurde erwähnt, dass die organisirten Theile der Muskeln von einer eigenthümlichen, vom Blute ganz verschiedenen Flüssigkeit, der sogenannten **Fleischflüssigkeit** umspült seien. Diese ist auf eine allseitige classische Weise von *Liebig* untersucht worden. Um sie aus dem Fleische zu erhalten, knetet man zunächst 5 Pfund frisches, feinzerhacktes, möglichst vom Fette befreites Fleisch mit 5 Pfund kaltem Wasser (fettreiches Fleisch enthält stets viel weniger Kreatin als fettarmes, daher ist besonders letzteres zu wählen) durch und presst den Brei in einem Sacke von grober Leinwand aus. Das rückständige Fleisch kann nochmals mit 5 Pfund Wasser geknetet werden und die ausgepresste Flüssigkeit wird dann am besten benutzt, um wieder 5 Pfund frischem Fleische auf die beschriebene Weise die löslichen Bestandtheile zu entziehen. — Die frische Fleischflüssigkeit ist gewöhnlich weisslich oder bei blutreichem Fleische röthlich gefärbt, trübe, opalisirend oder klar, stets von deutlich saurer Reaction, angenehmem Fleischgeschmacke und schwachem Geruche (die Fleischflüssigkeit des Marders besitzt einen deutlichen Moschusgeruch). Wird sie für sich eingedampft, so färbt sie sich stets braun. Sie enthält folgende Bestandtheile:

1. Coagulirbare Stoffe: Wird die Fleischflüssigkeit zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein nicht unbedeutendes Gerinnsel, welches grösstentheils aus Albumin besteht; nach *Lehmann* ist jedoch auch Caseïn, welches ein wirklicher Bestandtheil der Fleischflüssigkeit sein soll, darin enthalten und ausser diesen ein heller Farbstoff, der viele Aehnlichkeit mit dem Blutfarbstoffe besitzt.

2. Kreatin und Kreatinin (s. oben). Das Kreatin ist ein Hauptbestandtheil der Fleischflüssigkeit; dennoch ist es in dem Fleische in verhältnissmässig sehr geringer Menge enthalten; das meiste Kreatin findet sich in dem Fleische der Hühner, Marder und der Seefische, weniger wird in dem Fleische der Menschen, Pferde, Rinder, Schafe, Süsswasserfische u. s. w. aufgefunden. 100 Thle. Fleisch enthalten im Durchschnitt 0,07—0,3 Thle. desselben. — Das Kreatinin (s. Zersetzungen des Kreatins) findet sich in der Fleischflüssigkeit nur in höchst geringer Menge fertig gebildet, dagegen in etwas grösserer Menge im Harne (s. S. 633). — Fettes Fleisch giebt stets weniger Kreatin als mageres. Auch findet sich in der Flüssigkeit der glatten Muskeln stets viel weniger Kreatin als in der der quergestreiften Muskeln (s. Anm. S. 706).

3. Inosit (s. S. 379) ist in grösserer Menge in der Flüssigkeit der quergestreiften als der glatten Muskelfasern enthalten. — 4. Inosinsäure (s. S. 668). — 5. Milchsäure (s. S. 132). — 6. Eine noch nicht genauer bekannte, von der Inosinsäure verschiedene stickstoffhaltige Säure. — 7. Flüchtige Säuren, welche nach *Scherer* wahrscheinlich der Ameisensäurereihe angehören. — 8. Unorganische Bestandtheile und zwar fast nur Chloride und phosphorsaure Salze. Von den Chloriden ist mehr Chlorkalium, weniger Chlornatrium, von den phosphorsauren Salzen am meisten phosphorsaures Kali, weniger phosphorsaure Kalkerde und Magnesia vorhanden.

Das Fleisch enthält verhältnissmässig wenig in Wasser lösliche Theile. *Liebig* fand in 100 Thln. Rindfleisch nur 6 Thle. derselben; das Fleisch der Vögel enthält im Durchschnitt 8 Procent. Am reichsten ist das Fleisch an Wasser (72—77 Procent). An den festen Bestandtheilen enthält das Fleisch ungefähr 23—28 Procent und zwar an Fibrin 10—17 Procent, an Fett 1—4 Procent, an Albumin 2—3 Procent, an leimgebender Substanz 0,5—2 Procent. Die übrigen Bestandtheile: Kreatin, Kreatinin, Inosit, Inosinsäure, Milchsäure, Salze, Chloride u. s. w. finden sich in wechselnden Verhältnissen.

Bevor uns *Liebig* die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit kennen lehrte, nannte man die extractartige Masse, welche durch Ausziehen des Fleisches mit Wasser, Eindampfen des Auszuges bis zur Trockniss, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Verdampfen der Alkohollösung erhalten wurde: **Osmazom** oder **Fleischextract.** Den angenehm schmeckenden Theil desselben, welchem besonders auch die Fleischbrühe ihren gewürzhaften Geschmack verdanken sollte, nannte man **Zomidin.**

der Menschen und aller höheren Thierclassen (Säugethiere, Vögel, Fische, Amphibien); auch im Harne findet man es stets in kleiner Menge; *Verdeil* und *Marcet* haben es auch im Blute nachgewiesen. Zu seiner Darstellung benutzt man gewöhnlich die Fleischflüssigkeit, seltener den Harn. Die Fleischflüssigkeit wird erst aufgekocht, wodurch die gerinnbaren Körper entfernt werden, dann wird sie mit Barytwasser versetzt, wodurch die phosphorsauren Erden gefällt werden; die von diesen getrennte Flüssigkeit wird hierauf bis auf den zwanzigsten Theil ihres Volumens eingedampft, filtrirt und ruhig in die Kälte gestellt, wobei sich das Kreatin allmälig in Krystallen ausscheidet. Diese werden mit kaltem Wasser und kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Sind sie sehr gefärbt, so werden sie durch Thierkohle erst entfärbt. Aus dem Harne kann das Kreatin nur auf eine sehr umständliche Weise und aus einer enorm grossen Menge von Harn dargestellt werden.

Das Kreatin krystallisirt aus der wässerigen Auflösung in farblosen, durchsichtigen, lebhaft glänzenden, monoklinoëdrischen, den Krystallen des Bleizuckers ähnlichen Krystallen und enthält in diesem Zustande noch 2 Aeq. Wasser, ist also $= C^8H^9N^3O^4 + 2\,HO$. Bei 100° werden seine Krystalle, indem das Krystallwasser entweicht, matt und undurchsichtig und es bleibt wasserfreies Kreatin zurück. Das Kreatin ist geruchlos und besitzt nur einen schwach bittern, im Schlunde etwas kratzenden Geschmack. Es ist vollkommen indifferent und ohne Reaction auf die Pflanzenpapiere. Von Wasser bedarf es in der Kälte 74 Thle., dagegen löst es sich in heissem Wasser sehr leicht auf und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in voluminösen, feinen, glänzenden Nadeln, in Alkohol ist es nur sehr schwer (ein Theil bedarf 9410 Thle. Alkohol), in Aether nicht löslich, dagegen ist es in verdünnten Säuren in der Kälte leicht und ohne Zersetzung löslich, ohne sich jedoch mit denselben zu vereinigen; auch in Barytwasser löst es sich. Seine wässerige Lösung wird durch Chlorzink nicht gefällt. In physiologischer Beziehung ist das Kreatin nicht mehr als ein Nahrungsmittel, sondern als ein Ausscheidungsstoff zu betrachten; es ist, wie *Lehmann* in seinem Lehrbuche so schön ausspricht, als ein Glied auf der Staffel der rückgängigen Stoffbewegung zu betrachten.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Kreatin zersetzt sich bei der trockenen Destillation und giebt ammoniakhaltige Producte. In seiner wässerigen Lösung ist es zur Schimmelbildung sehr geneigt. — Wird es mit starker Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure gekocht, so giebt es die Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser ab und verwandelt sich in einen neuen Körper, in das **Kreatinin** = $C^8H^7N^3O^2$, welches dann mit der angewandten Säure verbunden bleibt. Hat man das Kreatin mit Schwefelsäure behandelt und zwar 1 Thl. Kreatin mit 1 Thl. einer Mischung von 27 Thln. Schwefelsäurehydrat und 73 Thln. Wasser, so scheiden sich beim Verdampfen der Flüssigkeit durchsichtige, concentrisch gruppirte, quadratische, in Wasser und warmem Alkohol leicht lösliche, bei 100° klar und durchsichtig bleibende Krystalle von **schwefelsaurem Kreatinin** = $C^8H^7N^3O^2, \widehat{HO}, SO^3$ aus, und setzt man zu der Lösung dieses Salzes in der Siedhitze so lange kohlensauren Baryt in kleinen Quantitäten, als noch ein Aufbrausen erfolgt, so ist in der von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das reine Kreatinin enthalten und kann durch Verdampfen gewonnen werden. Hat man dagegen das Kreatin mit concentrirter Salzsäure übergossen und die Lösung unter Kochen eingedampft, bis alle überschüssige Salzsäure entwichen ist; oder leitet man bei 100° über krystallisirtes Kreatin einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich das **Chlorwasserstoff-Kreatinin** = $C^8H^7N^3O^2,HCl$, welches aus der alkoholischen Lösung in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen, aus der wässerigen Lösung in breiten, durchsichtigen Blättern krystallisirt, in Alkohol in der Siedhitze leicht, in Wasser schwer löslich ist, stark sauer reagirt und mit Platinchlorid = $PtCl^2$ eine in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliche, in ziemlich grossen morgenrothen Krystallen erscheinende Verbindung = $C^8H^7N^3O^2, HCl + PtCl^2$ giebt. Löst man das Chlorwasserstoff-Kreatinin in 24—30 Thln. Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und setzt allmälig einen bedeutenden Ueberschuss von frisch gefälltem Bleioxydhydrat hinzu, so bildet sich nach länger fortgesetztem Kochen ein dicker hellgelber Brei von Bleioxychlorid und in der von diesem getrennten Flüssigkeit ist reines Kreatinin.

Das reine Kreatinin krystallisirt in farblosen, lebhaft glänzenden, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden, geruchlosen, scharf alkalisch ungefähr wie Ammoniak schmeckenden, deutlich alkalisch reagirenden Krystallen. Es bedarf zu seiner Lösung nur 11,5 Thle. kaltes und noch weniger siedendes Wasser, ungefähr 102 Thle. kalten, dagegen sehr wenig siedenden Alkohol und ist auch in Aether etwas auflöslich. Es verhält sich wie eine starke Basis, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich nicht nur mit den Säuren zu krystallisirbaren in Wasser und Alkohol meistens löslichen Salzen vereinigt, sondern dass es auch mit Chloriden und Salzen krystallinische basische Verbindungen bilden kann. Seine wässerige Lösung wird z. B. durch eine neutrale concentrirte wässerige Lösung von Chlorzink sogleich gefällt, der körnig krystallinische Niederschlag ist **Kreatinin-Chlorzink** = $C^8H^7N^3O^2, ZnCl$. Dieses ist in heissem Wasser lös-

lich und wird beim Erkalten der Lösung in schiefen rhombischen Säulen erhalten. Wird seine verdünnte wässerige Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, so fällt Schwefelzink nieder; die von diesem getrennte Flüssigkeit enthält aber kein reines Kreatinin, sondern zugleich auch eine bedeutende Menge von Kreatin, woraus hervorgeht, dass hierbei ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser wieder in Kreatin zurückgeführt wird. — Die Auflösung des Kreatinins giebt auch mit Chlorquecksilber (HgCl) einen weissen käsigen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in ein Haufwerk feiner, durchsichtiger, farbloser Nadeln verwandelt. Setzt man die Kreatininlösung zu einer mässig concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so gerinnt das Gemenge zu einer Masse von feinen, weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln. Auch mit Kupferoxydsalzen giebt das Kreatinin schön blau gefärbte krystallinische Salze und es schliesst sich in dieser Beziehung dem Ammoniak an. Wie wir schon oben (s. Anmerk. S. 761) bemerkt hatten, findet sich das Kreatinin in geringer Menge fertig gebildet in der Fleischflüssigkeit und besonders auch im Harne. Seine Bildungsweise muss hier jedenfalls auf einer schon im Organismus vor sich gehenden Umwandlung des Kreatins beruhen. Fauler Harn enthält nur Kreatinin. Kreatin und Kreatinin stehen mithin in der innigsten Beziehung zusammen und lassen sich gegenseitig in einander überführen.

Kocht man 1 Thl. Kreatin, welches in der geringsten Menge siedenden Wassers aufgelöst ist, mit 10 Thln. Barythydrat längere Zeit, erneuert das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches, setzt zuweilen noch etwas Barythydrat zu und kocht so lange, als noch Ammoniak entweicht, so zerfällt das Kreatin zunächst zu Harnstoff (s. diesen) und einer eigenthümlichen Basis, dem **Sarkosin** = $C^6H^7NO^4$; denn:

1 Aeq. Harnstoff	= $C^2H^4N^2O^2$
1 Aeq. Sarkosin	= $C^6H^7NO^4$
1 Aeq. krystallisirtes Kreatin	= $C^8H^{11}N^3O^6 = C^8H^9N^3O^4 + 2HO$.

Der Harnstoff jedoch zerfällt sogleich weiter zu Ammoniak, welches entweicht, und zu Kohlensäure, welche mit der Baryterde als kohlensaure Baryterde niederfällt. Um aus der erhaltenen Flüssigkeit das reine Sarkosin zu gewinnen, filtrirt man, leitet zur Fällung des Barytes einen Strom von Kohlensäuregas durch, erhitzt zum Sieden, filtrirt den kohlensauren Baryt ab und dampft die Lösung zur Syrupdicke ein. Nach längerem Stehen scheidet sich das Sarkosin in breiten, farblosen, durchsichtigen, zusammengehäuften Blättern aus. Dieses wird zur vollständigen Reinigung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Lösung von schwefelsaurem Sarkosin bis zur Syrupdicke eingedampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol versetzt, wodurch das reine Salz abgeschieden wird, aus welchem, nachdem es mit Alkohol noch gewaschen worden, durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Baryt das Sarkosin wieder rein abgeschieden werden kann.

Das reine Sarkosin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen, bei langsamem Erwärmen schmelzenden und ohne Zersetzung sublimirenden, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol

sehr schwer, in Aether nicht löslichen, süsslich scharf, etwas metallisch schmeckenden, auf Pflanzenfarben nicht reagirenden Krystallen. Es lässt sich leicht mit Säuren, Chlorwasserstoff und andern Chloriden vereinigen. Das **schwefelsaure Sarkosin** $= C^6H^7NO^4, \widehat{HO}, SO^3 + aq.$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, lebhaft glänzenden, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslichen, vierseitigen Tafeln, welche ihrem Ansehen nach dem chlorsauren Kali täuschend ähnlich sind, sauer reagiren und ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Das **Chlorwasserstoff-Sarkosin** bildet eine weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Salzmasse, welche durch Chlorplatin ($PtCl^2$) nicht gefällt wird, sondern mit diesem eine in Wasser lösliche, in grossen honiggelben Octaëdern krystallisirende Verbindung $= C^6H^7NO^4, HCl + PtCl^2 + 2$ aq. bildet. Eine verdünnte Sarkosinlösung giebt mit Chlorquecksilber (HgCl) keinen Niederschlag, legt man aber einen Sarkosinkrystall in eine kalt gesättigte Sublimatlösung, so löst er sich sogleich auf und es entstehen viele feine durchsichtige Nadeln von Sarkosin-Chlorquecksilber. Setzt man Sarkosin zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, so bildet sich eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Abdampfen schöne Krystalle einer Verbindung beider Körper giebt. — Wird das Sarkosin mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so zerfällt es zu Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und Wasserstoffgas. Das Sarkosin besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Alanin (s. S. 172) und wie das Urethan (s. S. 588), doch unterscheidet es sich von beiden Substanzen durch seine Unlöslichkeit in Aether. Nach *Liebig* entstehen bei der Einwirkung von Barytwasser auf das Kreatin nicht nur Sarkosin und Harnstoff, sondern es bildet sich zugleich noch ein in langen Säulen krystallisirender, schwach sauer reagirender, ohne Zersetzung flüchtiger, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, dessen chemische Zusammensetzung jedoch wegen zu geringer Menge nicht ermittelt werden konnte.

III. Basen.

Von den zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen sind sehr viele mit basischen Eigenschaften begabt; besitzen also das Vermögen, die verschiedenen Säuren zu sättigen und mit denselben salzartige Verbindungen zu bilden, aus welchen sie durch eine stärkere Basis wieder unverändert abgeschieden werden können. Sie werden daher

organische Salzbasen, Alkaloide

genannt.

Vorkommen: Die organischen Salzbasen werden sehr häufig in der Natur fertig gebildet angetroffen; selten im Thierreiche (Harnstoff, Guanin, s. unten, Kreatinin, s. S. 763), gewöhnlich im Pflanzenreiche. Sie sind jedoch keine allgemeinen Pflanzenbestandtheile; ihr Vorkommen ist stets nur an die Lebensthätigkeit einzelner Pflanzengattungen oder selbst Pflanzenarten geknüpft. Viele Pflanzen enthalten daher keine Alkaloide, andere bereiten dagegen in ihren verschiedenen Organen, den Wurzeln, dem Stamme, der Rinde des Stammes, den Blättern, Früchten, Samen u. s. w., eines, sehr häufig auch mehrere derselben, wie z. B. die Pflanzen, welche der Familie der *Solaneen, Cinchoneen* und anderen natürlichen Pflanzengruppen angehören. Die Alkaloide finden sich in den Pflanzen vielleicht nie oder wenigstens nur selten frei, sondern mit verschiedenen Säuren verbunden und zwar entweder mit allgemeiner vorkommenden (Citronsäure, Aepfelsäure, Milchsäure u. s. w.) oder mit specielleren Pflanzensäuren (Meconsäure, s. S. 138, Chinasäure, s. S. 140, Veratrumsäure, s. S. 144 u. s. w.)

Bildung: Die Zeit liegt noch nicht weit hinter uns, wo man nur wenige natürliche Alkaloide kannte. Richten wir heute unseren Blick auf diese Classe von Verbindungen, so sehen wir mit Erstaunen, dass dieselbe, besonders durch die ergiebigen Forschungen der letztverflossenen Jahre, zu einer der grössten angewachsen ist. Wir sind nicht nur mit neuen natürlichen Alkaloiden bekannt geworden, sondern haben auch Wege und Mittel kennen gelernt, um ganze Reihen derselben künstlich aus andern organischen Substanzen zu erzeugen. Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, gerade die in den Pflanzen vorkommenden natürlichen Alkaloide auch auf künstliche Weise darzustellen und so die natürlichen Processe genau nachzuahmen; doch dürfen wir hoffen, dass dieses Ziel, welches jetzt so ausgezeichnete Chemiker zu erreichen streben, bald erreicht sein wird und mit diesem auch die Möglichkeit einer klaren Vorstellung über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen. Es sind in der neuesten Zeit künstliche Alkaloide dargestellt worden, welche sowohl in ihrer Zusammensetzung als in ihren Eigenschaften die grösste Analogie zu einzelnen natürlichen Alkaloiden zeigen; bald werden wohl auch die letzteren aus den Händen der Chemiker hervorgehen. — Auf künstliche Weise können hauptsächlich durch folgende Processe Alkaloide gebildet werden:

1. *Durch Einwirkung von Ammoniak oder Substitutionsproducten des Ammoniaks auf verschiedene Verbindungen:* Blicken wir auf die bis jetzt in diesem Werke abgehandelten Substanzen zurück, so ersehen wir sehr schnell, dass die meisten derselben in Berührung mit Ammoniak oder Substitutionsproducten desselben entweder schon bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur in neue, meistens sehr interessante, stickstoffhaltige Producte übergeführt werden. Von diesen sind viele mit basischen Eigenschaften begabt und werden als künstlich entstehende organische Basen betrachtet, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Bringt man wässeriges Ammoniak mit Cyansäurehydrat oder den Verbindungen der Cyansäure mit den Oxyden der Alkoholradicale in Berührung, so entstehen die einfachsten Glieder einer Reihe eigenthümlicher organischer Basen, welche man **zusammengesetzte Harnstoffe** nennt:

1. Harnstoff $= C^2 H^4 N^2 O^2$ (s. diesen)
2. Methylharnstoff . . $= C^2 H^3 (C^2 H^3) N^2 O^2$ (s. S. 553)
3. Aethylharnstoff . . $= C^2 H^3 (C^4 H^5) N^2 O^2$ (s. S. 590)
4. Amylharnstoff . . . $= C^2 H^3 (C^{10} H^{11}) N^2 O^2$ (s. S. 621).

Behandelt man die cyansauren Oxyde der Alkoholradicale statt mit reinem Ammoniak mit solchen Producten, die als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Alkoholradicales ersetzt ist, betrachtet werden können (sogenannten Amidbasen, Aethylamin, Methylamin u. s. w.) oder mit andern analog constituirten Basen, z. B. mit Phenylamin (Anilin), so entstehen complicirtere Glieder der Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe. Von diesen kennt man bis jetzt:

1. Dimethylharnstoff $= C^2 H^2 (C^2 H^3)(C^2 H^3) N^2 O^2$ (s. S. 554)
2. Diäthylharnstoff $= C^2 H^2 (C^4 H^5)(C^4 H^5) N^2 O^2$ (s. S. 590)
3. Methyläthylharnstoff . . $= C^2 H^2 (C^2 H^3)(C^4 H^5) N^2 O^2$ (s. S. 590)
4. Aethylamylharnstoff . . . $= C^2 H^2 (C^4 H^5)(C^{10} H^{11}) N^2 O^2$ (s. S. 621)
5. Aethylphenylharnstoff . $= C^2 H^2 (C^4 H^5)(C^{12} H^5) N^2 O^2$ (s. Anilin).

Der Dimethyl- und Diäthylharnstoff bilden sich ausserdem auch beim Erwärmen von cyansaurem Methyloxyd oder Aethyloxyd mit Wasser. — Die zusammengesetzten Harnstoffe zeigen in ihren meisten Verhältnissen die grösste Analogie mit dem einfachen Harnstoffe (s. diesen); sie können als Harnstoff betrachtet werden, worin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 oder 2 Aequivalente Alkoholradical substituirt sind. — Sie werden alle durch Kochen mit Kalilauge zu Kohlensäure und zu Ammoniak, worin 1—2 Aeq. Wasserstoff durch die in dem sich zersetzenden Harnstoff enthaltenen Radicale vertreten bleiben, zersetzt. Der reine Harnstoff zerfällt hierbei zu kohlensaurem Kali und reinem Ammoniak (s. Zersetzungen des Harnstoffs); der Methylharnstoff zu kohlensaurem Kali und Methylamin; der Aethylharnstoff zu kohlensaurem Kali und Aethylamin; der Methyläthylharnstoff zu kohlensaurem Kali und Methyläthylamin u. s. w.

Setzt man wässeriges Ammoniak zu den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale (Chlor, Brom, Jodmethyl; Chlor, Brom oder Jodäthyl u. s. w.), so entstehen die Verbindungen einer Reihe von sogenannten **Amidbasen** mit Chlor, Brom oder Jodwasserstoff. Diese sind als Ammoniak zu betrachten,

in welchem nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Alkoholradical substituirt ist; sie bilden sich auch, wie wir eben gesehen haben, bei der Zersetzung der zusammengesetzten Harnstoffe durch Kalilauge. Wir kennen zur Zeit folgende:

1. Methylamin = $H^2 (C^2 H^3) N$ (s. S. 562)
2. Aethylamin = $H^2 (C^4 H^5) N$ (s. S. 605)
3. Propylamin = $H^2 (C^6 H^7) N$ (s. S. 616)
4. Butylamin = $H^2 (C^8 H^9) N$ (s. S. 616)
5. Amylamin = $H^2 (C^{10} H^{11}) N$ (s. S. 624)
6. Caprylamin = $H^2 (C^{16} H^{17}) N$ (s. S. 721).

Nicht alle diese Basen sind jedoch bis jetzt auf die oben erwähnte Weise dargestellt worden (vergl. hierüber die dieselben betreffenden Angaben an den citirten Stellen).

Bringt man mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale anstatt Ammoniak die eben erwähnten Amidbasen oder andere basische Verbindungen, welche ihrer Constitution nach als Amidbasen zu betrachten sind, wie z. B. Phenylamin und Toluidin, in Berührung, so entstehen Verbindungen von Chlor, Brom oder Jodwasserstoff mit Gliedern einer andern, sehr zahlreichen Reihe von Basen, den sogenannten **Imidbasen.** Diese sind als Ammoniak zu betrachten, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Alkoholradicale oder andere Radicale ersetzt sind. Nach den neuesten Untersuchungen sind wahrscheinlich auch eine grosse Zahl von natürlich vorkommenden Basen als Imidbasen zu betrachten, wie z. B. das Coniin, Nicotin, Morphin, Codeïn und Piperidin (s. unten und im speciellen Theile bei den betreffenden Basen selbst). Wir kennen bis jetzt folgende künstlich dargestellte Imidbasen:

1. Dimethylamin = $H (C^2 H^3) (C^2 H^3) N$ (s. S. 563)
2. Diäthylamin = $H (C^4 H^5) (C^4 H^5) N$ (s. S. 606)
3. Diamylamin = $H (C^{10} H^{11}) (C^{10} H^{11}) N$ (s. S. 625)
4. Aethylphenylamin . . . = $H (C^4 H^5) (C^{12} H^5) N$ (s. Anilin)
5. Aethylnitrophenylamin = $H (C^4 H^5) (C^{12} H^4, NO^4) N$ (s. Anilin)
6. Aethylchlorphenylamin = $H (C^4 H^5) (C^{12} H^4, Cl) N$ (s. Anilin)
7. Methylphenylamin . . . = $H (C^2 H^3) (C^{12} H^5) N$ (s. Anilin)
8. Amylphenylamin = $H (C^{10} H^{11}) (C^{12} H^5) N$ (s. Anilin)
9. Aethyltoluidin = $H (C^4 H^5) (C^{14} H^7) N$ (ist nicht näher beschrieben) (Aethyldracylamin)
10. Cetylphenylamin = $H (C^{32} H^{33}) (C^{12} H^5) N$ (s. Anilin).

Es ist vorauszusehen, dass durch die verschiedenartigsten Combinationen die Zahl dieser künstlichen Imidbasen noch um das Vielfache vermehrt wird.

Bringt man mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale anstatt Ammoniak die eben erwähnten Imidbasen oder andere theils künstliche, theils natürliche basische Verbindungen, welche ihrer Constitution nach als Imidbasen zu betrachten sind, wie z. B. das Piperidin, Nicotin, Coniin u. s. w. in Berührung, so entstehen Verbindungen von Chlor, Brom oder Jodwasserstoff mit Gliedern einer andern noch zahlreicheren Reihe von Basen, den sogenannten **Nitrilbasen.** Diese sind als Ammoniak zu betrachten, in welchem alle 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Alkoholradicale oder andere Radicale substituirt sind. Es ist wohl sicher anzunehmen, dass ein Theil der natürlich vorkommenden Basen zu den Nitrilbasen zu zählen ist. Bis jetzt kennen wir hiervon nur ein einziges Beispiel, nämlich das von *v. Planta*

in der neuesten Zeit im rohen Coniin aufgefundene Methylconiin (s. dieses). Von künstlichen Nitrilbasen hat man zur Zeit besonders folgende dargestellt:

1. Trimethylamin	=	(C^2H^3) (C^2H^3)	(C^2H^3)	N	(s. S. 563)
2. Triäthylamin	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	(C^4H^5)	N	(s. S. 606)
3. Triamylamin	=	$(C^{10}H^{11})$ $(C^{10}H^{11})$	$(C^{10}H^{11})$	N	(s. S. 625)
4. Tricethylamin	=	$(C^{32}H^{33})$ $(C^{32}H^{33})$	$(C^{32}H^{33})$	N	(s. S. 629)
5. Diäthylamylamin	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	$(C^{10}H^{11})$	N	(s. S. 625)
6. Methyläthylamylamin	=	(C^2H^3) (C^4H^5)	$(C^{10}H^{11})$	N	(s. S. 626)
7. Diäthylphenylamin	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
8. Diäthylchlorphenylamin	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	$(C^{12}H^4, Cl)$	N	(s. Anilin)
9. Methyläthylphenylamin	=	(C^2H^3) (C^4H^5)	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
10. Diamylphenylamin	=	$(C^{10}H^{11})$ $(C^{10}H^{11})$	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
11. Methylamylphenylamin	=	(C^2H^3) $(C^{10}H^{11})$	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
12. Aethylamylphenylamin	=	(C^4H^5) $(C^{10}H^{11})$	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
13. Dicethylphenylamin	=	$(C^{32}H^{33})$ $(C^{32}H^{33})$	$(C^{12}H^5)$	N	(s. Anilin)
14. Diäthyltoluidin (Diäthyldracylamin)	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	$(C^{14}H^7)$	N	(ist nicht näher beschrieben)
15. Methylpiperidin (Methyläthylallylamin)	=	(C^2H^3) (C^4H^5)	(C^6H^5)	N	(s. Piperidin)
16. Aethylpiperidin (Diäthylallylamin)	=	(C^4H^5) (C^4H^5)	(C^6H^5)	N	(s. Piperidin)
17. Amylpiperidin (Aethylamylallylamin)	=	(C^4H^5) $(C^{10}H^{11})$	(C^6H^5)	N	(s. Piperidin)
18. Methylconiin (Methyldibutyrylamin)	=	(C^2H^3) (C^8H^7)	(C^8H^7)	N	(s. Coniin)
19. Aethylconiin (Aethyldibutyrylamin)	=	(C^4H^5) (C^8H^7)	(C^8H^7)	N	(s. Coniin)
20. Aethylnicotin (Aethyldilipylamin)	=	(C^4H^5) (C^5H^3)	(C^5H^3)	N	(s. Nicotin)
21. Aethylmorphin	=	(C^4H^5) $(C^{17}H^9O^3)$	$(C^{17}H^9O^3)$	N	(s. Morphin)
22. Methylmorphin	=	(C^2H^3) $(C^{17}H^9O^3)$	$(C^{17}H^9O^3)$	N	(s. Morphin)
23. Aethylcodeïn	=	(C^4H^5) $(C^{18}H^{10}O^3)$	$(C^{18}H^{10}O^3)$	N	(s. Codeïn)
24. Methylcodeïn	=	(C^2H^3) $(C^{18}H^{10}O^3)$	$(C^{18}H^{10}O^3)$	N	(s. Codeïn).

Auch die Reihe der Nitrilbasen wird durch weitere Combination noch mit einer unabsehbaren Zahl von Gliedern bereichert werden.

Schon auf S. 544 wurde mitgetheilt, dass sich die Alkoholradicale [Methyl (C^2H^3), Aethyl (C^4H^5) u. s. w.] in allen ihren chemischen Verhältnissen an den Wasserstoff anreihen, so dass letzterer mit Recht als ihr Repräsentant betrachtet wird. In analoger Weise, wie sich also der Wasserstoff mit Chlor, Brom und Jod zu den von uns als indifferenten Substanzen bezeichneten Verbrennungsproducten: Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff (vergl. Führer in die unorg. Chemie, S. 60) vereinigen lässt, können auch die Alkoholradicale mit diesen Combustoren zu entsprechenden indifferenten Körpern verbunden werden (s. S. 545), und wir haben z. B.:

$$H, Cl — C^2H^3, Cl — C^4H^5, Cl — C^{10}H^{11}, Cl \text{ u. s. w.}$$
$$H, Br — C^2H^3, Br — C^4H^5, Br — C^{10}H^{11}, Br \text{ u. s. w.}$$
$$H, J — C^2H^3, J — C^4H^5, J — C^{10}H^{11}, J \text{ u. s. w.}$$

Auf S. 226 des Führers in die unorg. Chemie sahen wir ferner, dass sich Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff leicht direct mit dem einfachen Ammoniak (H^3N) zu salzartigen krystallinischen Verbindungen vereinigen können, in welchen man irriger Weise glaubte das hypothetische Ammonium (vergl. Ammoniumtheorie, Führer in die unorg. Chem., S. 223) annehmen zu müssen. *Bringt man die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit Ammoniak* zusammen, so erfolgt, wie wir schon oben S. 767 bei der Bildung der sogenannten *Amidbasen* fanden, keine Vereinigung dieser Körper, sondern eine *Zersetzung* in der Weise, dass

1 Aeq. Wasserstoff vom Ammoniak austritt und an das Chlor, Brom oder Jod der Alkoholradicalverbindung geht, während das Alkoholradical, welches hierbei frei wird, die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes einnimmt und mit dem übrig gebliebenen H^2N die neue Basis bildet, wie z. B. aus folgendem Schema ersichtlich wird:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. **Jodwasserstoff** (HJ) = | = 1 Aeq. **Aethylamin** (H^2, C^4H^5N).
bleibt mit dem Aethylamin verbunden.

H | H^2N

1 Aeq. *Ammoniak* (H^3N).

Behandelt man die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Amidbasen, so erfolgt, wie wir schon auf S. 768 mitgetheilt haben, ebenfalls keine Verbindung, sondern eine Zersetzung, die auf einem ähnlichen Austausch von einem andern Wasserstoffäquivalent mit 1 Aeq. Alkoholradical beruht, und es werden hierbei die Imidbasen gebildet, wie z. B. folgendes Schema zur Anschauung bringt:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. **Jodwasserstoff** (HJ) = | = 1 Aeq. **Diäthylamin** (H, C^4H^5, C^4H^5, N).
bleibt mit dem Diäthylamin verbunden.

H | H, C^4H^5, N

1 Aeq. *Aethylamin* (H^2, C^4H^5, N).

Behandelt man ferner die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Imidbasen, so findet ebenfalls wieder eine analoge Zersetzung statt und es bilden sich die auf S. 768 erwähnten sogenannten Nitrilbasen, wie z. B. durch nachstehendes Schema verdeutlicht wird:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. **Jodwasserstoff** (HJ) = | = 1 Aeq. **Triäthylamin** = $(C^4H^5)^3N$.
bleibt mit dem Triäthylamin verbunden.

H | C^4H^5, C^4H^5, N

1 Aeq. *Diäthylamin* (H, C^4H^5, C^4H^5, N).

Behandelt man endlich die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Nitrilbasen, so vereinigen sich erstere mit letzteren zu krystallinischen salzartigen Verbindungen, welche in ihrer Constitution mit dem Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Ammoniak vollkommen analog sind:

H^3N,HJ — $(C^2H^3)^3N,C^2H^3J$ — $(C^4H^5)^3N,C^4H^5J$ u. s. w.

Es ist also hierbei kein Austausch von Wasserstoff und Alkoholradicaläquivalenten mehr möglich, da in den Nitrilbasen alle 3 Aeq. Wasserstoff schon durch 3 Aeq. Alkoholradical substituirt sind. Diese Verbindungen denken sich viele Chemiker analog zusammengesetzt wie das hypothetische Ammonium und nennen sie daher **Ammoniumbasen** (vergl. S. 607). Man kennt jedoch diese Ammoniumbasen wie das hypothetische Ammonium nicht rein, sondern nur verbunden mit Chlor, Brom, Jod oder auch mit Sauerstoff. Bis jetzt sind folgende zu dieser Reihe gehörende Verbindungen dargestellt worden:

1. Trimethylamin-Jodmethyl = $(C^2H^3)^3N,C^2H^3J$ (s. S. 564)
2. Trimethylamin-Methyloxyd = $(C^2H^3)^3N,C^2H^3O$ (s. S. 564)
3. Triäthylamin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^3N,C^4H^5J$ (s. S. 607)
4. Triäthylamin-Aethyloxyd = $(C^4H^5)^3N,C^4H^5O$ (s. S. 607)
5. Triäthylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)^3N,C^2H^3J$ (s. S. 607)
6. Triäthylamin-Jodamyl = $(C^4H^5)^3N,C^{10}H^{11}J$ (s. S. 625)
7. Triamylamin-Jodamyl = $(C^{10}H^{11})^3N,C^{10}H^{11}J$ (s. S. 625)
8. Triamylamin-Amyloxyd = $(C^{10}H^{11})^3N,C^{10}H^{11}O$ (s. S. 625)
9. Diäthylamylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)^2(C^{10}H^{11})N,C^2H^3J$ (s. S. 625)
10. Diäthylamylamin-Methyloxyd . . . = $(C^4H^5)^2(C^{10}H^{11})N,C^2H^3O$ (s. S. 626)
11. Diäthylphenylamin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)N,C^4H^5J$ (s. Anilin)
12. Diäthylphenylamin-Aethyloxyd . . = $(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)N,C^4H^5O$ (s. Anilin)
13. Aethylamylphenylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N,C^2H^3J$ (s. Anilin)
14. Aethylamylphenylamin-Methyloxyd = $(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N,C^2H^3O$ (s. Anilin)
15. Aethylpiperidin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^2(C^6H^5)N,C^4H^5J$ (s. Piperidin)
16. Methylconiin-Jodäthyl = $(C^2H^3)(C^8H^7)^2N,C^4H^5J$ (s. Coniin)
17. Aethylconiin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^8H^7)^2N,C^4H^5J$ (s. Coniin)
18. Methylconiin-Aethyloxyd. = $(C^2H^3)(C^8H^7)^2N,C^4H^5O$ (s. Coniin)
19. Aethylnicotin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^5H^3)^2N,C^4H^5J$ (s. Nicotin)
20. Aethylmorphin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^{17}H^9O^3)^2N,C^4H^5J$ (s. Morphin)
21. Aethylcodeïn-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^{18}H^{10}O^3)^2N,C^4H^5J$ (s. Codeïn).

Die Nitrilbasen vereinigen sich nicht allein mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Oxyden der Alkoholradicale, sondern auch wie das reine Ammoniak mit Chlor, Brom und Jodwasserstoff. Wir kennen z.B. das Triäthylamin-Jodwasserstoff = $(C^4H^5)^3N,HJ$. Dieses entspricht dem Jodwasserstoff-Ammoniak = H^3N,HJ. Will man nun allen diesen Verbindungen die überflüssige Ammoniumtheorie aufzwingen, so muss man annehmen, dass sich jedesmal der oder das mit Chlor, Brom oder Jod verbundene Wasserstoff oder Alkoholradical bei Berührung mit einer Nitrilbasis, vom Chlor, Brom oder Jod lostrenne und zu der Basis übergehe, dieselbe in eine Ammoniumbasis verwandle, welche dann mit dem freigewordenen Chlor, Brom oder Jod gleich einem Metall zusammentritt. Ammoniak und Jodwasserstoff vereinigen sich nach den Vertretern der Ammoniumtheorie nicht direct mit einander; der im Jodwasserstoff mit Jod verbundene Wasserstoff trennt sich von letzterem und geht an das Ammoniak, mit welchem er sich zu hypothetischen Ammonium (H^4N) verbindet, welches dann mit dem freigewordenen Jod, Jodammonium = H^4N,J bildet. Hiernach existirt also ein Jodwasserstoff-Ammoniak = H^3N,HJ nicht; dasselbe ist Jodammonium.

1 Aeq. Wasserstoff vom Ammoniak austritt und an das Chlor, Brom oder Jod der Alkoholradicalverbindung geht, während das Alkoholradical, welches hierbei frei wird, die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes einnimmt und mit dem übrig gebliebenen H^2N die neue Basis bildet, wie z. B. aus folgendem Schema ersichtlich wird:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. Jodwasserstoff (HJ) = bleibt mit dem Aethylamin verbunden. | = 1 Aeq. **Aethylamin** (H^2, C^4H^5N).

H | H^2N

1 Aeq. *Ammoniak* (H^3N).

Behandelt man die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Amidbasen, so erfolgt, wie wir schon auf S. 768 mitgetheilt haben, ebenfalls keine Verbindung, sondern eine Zersetzung, die auf einem ähnlichen Austausch von einem andern Wasserstoffäquivalent mit 1 Aeq. Alkoholradical beruht, und es werden hierbei die Imidbasen gebildet, wie z. B. folgendes Schema zur Anschauung bringt:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. Jodwasserstoff (HJ) = bleibt mit dem Diäthylamin verbunden. | = 1 Aeq. **Diäthylamin** (H, C^4H^5, C^4H^5, N).

H | H, C^4H^5, N

1 Aeq. *Aethylamin* (H^2, C^4H^5, N).

Behandelt man ferner die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Imidbasen, so findet ebenfalls wieder eine analoge Zersetzung statt und es bilden sich die auf S. 768 erwähnten sogenannten Nitrilbasen, wie z. B. durch nachstehendes Schema verdeutlicht wird:

1 Aeq. *Jodäthyl* (C^4H^5, J)

J | C^4H^5

1 Aeq. Jodwasserstoff (HJ) = bleibt mit dem Triäthylamin verbunden. | = 1 Aeq. **Triäthylamin** = $(C^4H^5)^3N$.

H | C^4H^5, C^4H^5, N

1 Aeq. *Diäthylamin* (H, C^4H^5, C^4H^5, N).

Behandelt man endlich die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale mit den Nitrilbasen, so vereinigen sich erstere mit letzteren zu krystallinischen salzartigen Verbindungen, welche in ihrer Constitution mit dem Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Ammoniak vollkommen analog sind:

H^3N,HJ — $(C^2H^3)^3N,C^2H^3J$ — $(C^4H^5)^3N,C^2H^3J$ — $(C^4H^5)^3N,C^4H^5J$ u. s. w.

Es ist also hierbei kein Austausch von Wasserstoff und Alkoholradicaläquivalenten mehr möglich, da in den Nitrilbasen alle 3 Aeq. Wasserstoff schon durch 3 Aeq. Alkoholradical substituirt sind. Diese Verbindungen denken sich viele Chemiker analog zusammengesetzt wie das hypothetische Ammonium und nennen sie daher **Ammoniumbasen** (vergl. S. 607). Man kennt jedoch diese Ammoniumbasen wie das hypothetische Ammonium nicht rein, sondern nur verbunden mit Chlor, Brom, Jod oder auch mit Sauerstoff. Bis jetzt sind folgende zu dieser Reihe gehörende Verbindungen dargestellt worden:

1. Trimethylamin-Jodmethyl = $(C^2H^3)^3N, C^2H^3J$ (s. S. 564)
2. Trimethylamin-Methyloxyd = $(C^2H^3)^3N, C^2H^3O$ (s. S. 564)
3. Triäthylamin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^3N, C^4H^5J$ (s. S. 607)
4. Triäthylamin-Aethyloxyd = $(C^4H^5)^3N, C^4H^5O$ (s. S. 607)
5. Triäthylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)^3N, C^2H^3J$ (s. S. 607)
6. Triäthylamin-Jodamyl = $(C^4H^5)^3N, C^{10}H^{11}J$ (s. S. 625)
7. Triamylamin-Jodamyl = $(C^{10}H^{11})^3N, C^{10}H^{11}J$ (s. S. 625)
8. Triamylamin-Amyloxyd = $(C^{10}H^{11})^3N, C^{10}H^{11}O$ (s. S. 625)
9. Diäthylamylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)^2(C^{10}H^{11})N, C^2H^3J$ (s. S. 625)
10. Diäthylamylamin-Methyloxyd ... = $(C^4H^5)^2(C^{10}H^{11})N, C^2H^3O$ (s. S. 626)
11. Diäthylphenylamin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)N, C^4H^5J$ (s. Anilin)
12. Diäthylphenylamin-Aethyloxyd .. = $(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)N, C^4H^5O$ (s. Anilin)
13. Aethylamylphenylamin-Jodmethyl = $(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N, C^2H^3J$ (s. Anilin)
14. Aethylamylphenylamin-Methyloxyd = $(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N, C^2H^3O$ (s. Anilin)
15. Aethylpiperidin-Jodäthyl = $(C^4H^5)^2(C^6H^5)N, C^4H^5J$ (s. Piperidin)
16. Methylconiin-Jodäthyl = $(C^2H^3)(C^8H^7)^2N, C^4H^5J$ (s. Coniin)
17. Aethylconiin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^8H^7)^2N, C^4H^5J$ (s. Coniin)
18. Methylconiin-Aethyloxyd...... = $(C^2H^3)(C^8H^7)^2N, C^4H^5O$ (s. Coniin)
19. Aethylnicotin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^5H^3)^2N, C^4H^5J$ (s. Nicotin)
20. Aethylmorphin-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^{17}H^9O^3)^2N, C^4H^5J$ (s. Morphin)
21. Aethylcodeïn-Jodäthyl = $(C^4H^5)(C^{18}H^{10}O^3)^2N, C^4H^5J$ (s. Codeïn).

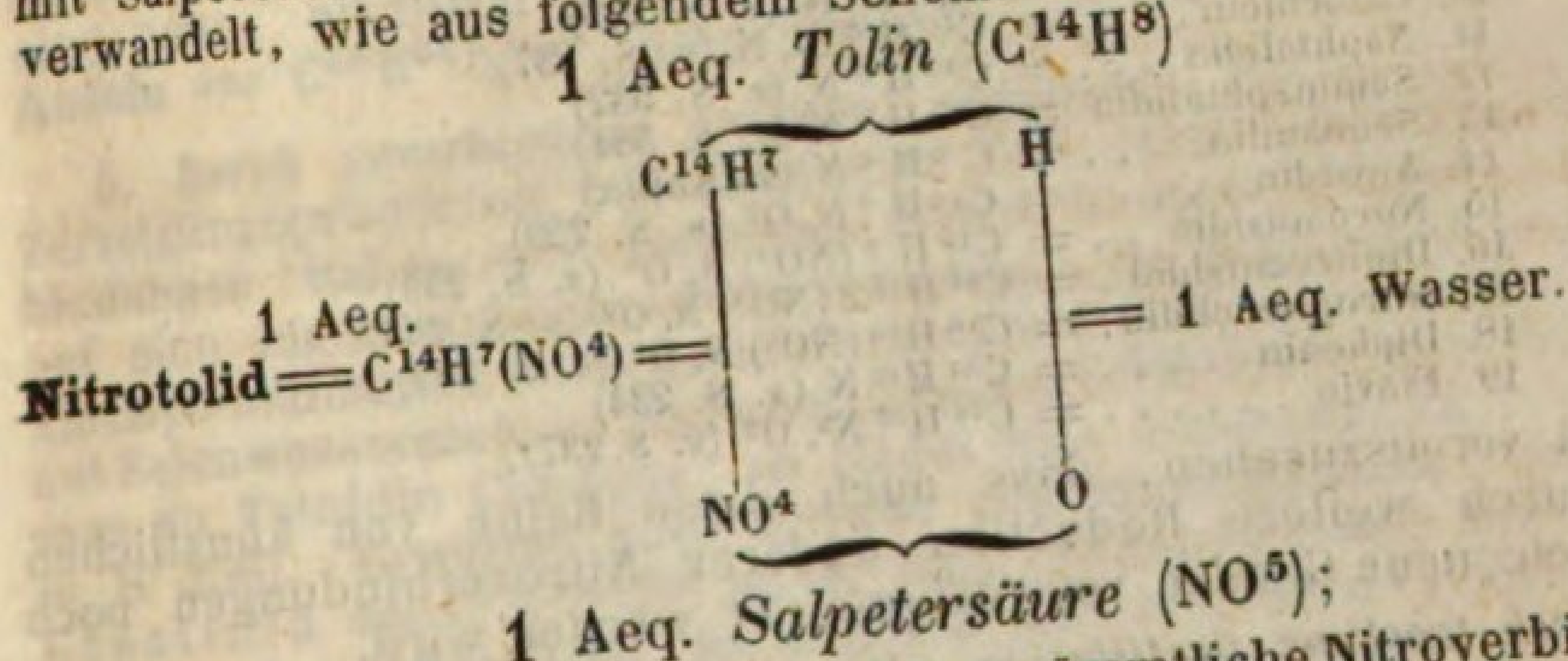
Die Nitrilbasen vereinigen sich nicht allein mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Oxyden der Alkoholradicale, sondern auch wie das reine Ammoniak mit Chlor, Brom und Jodwasserstoff. Wir kennen z.B. das Triäthylamin-Jodwasserstoff $= (C^4H^5)^3N,HJ$. Dieses entspricht dem Jodwasserstoff-Ammoniak $= H^3N, HJ$. Will man nun allen diesen Verbindungen die überflüssige Ammoniumtheorie aufzwingen, so muss man annehmen, dass sich jedesmal der oder das mit Chlor, Brom oder Jod verbundene Wasserstoff oder Alkoholradical bei Berührung mit einer Nitrilbasis, vom Chlor, Brom oder Jod lostrenne und zu der Basis übergehe, dieselbe in eine Ammoniumbasis verwandle, welche dann mit dem freigewordenen Chlor, Brom oder Jod gleich einem Metall zusammentritt. Ammoniak und Jodwasserstoff vereinigen sich nach den Vertretern der Ammoniumtheorie nicht direct mit einander; der im Jodwasserstoff mit Jod verbundene Wasserstoff trennt sich von letzterem und geht an das Ammoniak, mit welchem er sich zu hypothetischen Ammonium (H^4N) verbindet, welches dann mit dem freigewordenen Jod, Jodammonium $= H^4N, J$ bildet. Hiernach existirt also ein Jodwasserstoff-Ammoniak $= H^3N, HJ$ nicht; dasselbe ist Jodammonium.

Auf analoge Weise nehmen nun die Anhänger der Ammoniumtheorie an, dass sich z. B. das Triäthylamin nicht direct mit dem Jodäthyl vereinigen könne, sondern dass beim Zusammenbringen beider Körper das Aethyl des Jodäthyls zum Triäthylamin übertrete, sich mit diesem zu hypothetischem Tetrāthylammonium $(C^4H^5)^4 N$ verbinde, welches das freigewordene Jod aufnimmt und damit Tetrāthylammoniumjodid (s. S. 607) bildet. Nach der Ammoniumtheorie (vergl. Führer in die unorg. Chemie, S. 223) kann sich also das Ammoniak nicht direct mit den Verbrennungsproducten des Wasserstoffes vereinigen und ebenso bildet es mit wasserhaltigen Säuren nur unter Aufnahme der Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser, wodurch es in das hypothetische Ammoniumoxyd verwandelt wird, $H^3N + HO = (H^4N)O$, salzartige Verbindungen, sogenannte Ammoniumoxydsalze, in welchen nach unserer Ansicht das aufgenommene Wasser jedoch als Constitutionswasser vorhanden ist (vergl. Führer in die unorg. Chemie, S. 227). Will man die Ammoniumtheorie anerkennen und berücksichtigt man die Analogien, die das Ammoniak zu sämmtlichen organischen Basen (s. unten Constitution der org. Basen) zeigt, so muss nothwendig dieselbe Theorie auch für alle organischen Basen gelten, eine Consequenz, die nur theilweise beobachtet worden ist. Bevor man die nahe Beziehung des Ammoniaks zu den organischen Basen so genau kannte und daher glaubte, die Verbindungen des Ammoniaks mit den Verbindungen der Alkalien und der übrigen Metalloxyde in Einklang bringen zu müssen, konnte die Ammoniumtheorie von einigem Nutzen sein. Jetzt aber, wo das Ammoniak als Typus vielleicht aller organischen Basen betrachtet werden muss, kann man diese Theorie, die mit vielen Thatsachen im Widerspruche steht und die Wissenschaft mit einer Unzahl von hypothetischen, in der Wirklichkeit nicht existirenden Körpern erfüllt, überhaupt die einfachsten Verbindungsprocesse als höchst unnatürliche Zersetzungsprocesse erscheinen lässt, nicht mehr anerkennen. Es ist gewiss höchst nothwendig, dass man das chemische Wissen, das sich nach allen Richtungen hin so ausserordentlich vergrössert und daher nur mit Mühe zu einem Ganzen zusammengehalten werden kann, von alten unnützen Theorien, die nur Unordnung in die natürliche Ordnung der Dinge hineinbringen, mit Sorgfalt reinigt. Die Ammoniumtheorie war die Lieblingsidee eines grossen geistreichen Mannes; die Zeit ihres Bestehens ist aber vorbei; denn sie wirkt gleich einem Hemmschuh auf die naturgemässe Betrachtungsweise ein. Wir konnten uns wenigstens dieser Andeutungen hier nicht enthalten; ein genaueres Eingehen auf die Gründe, die gegen diese Theorie sprechen, erlaubt leider der Raum dieses Werkes nicht. *Das Ammonium und die Ammoniumverbindungen, sowie die Uebertragung der Ammoniumtheorie auf die organischen Basen und die Annahme von sogenannten Ammoniumbasen sind völlig unnütze Phantasien!*

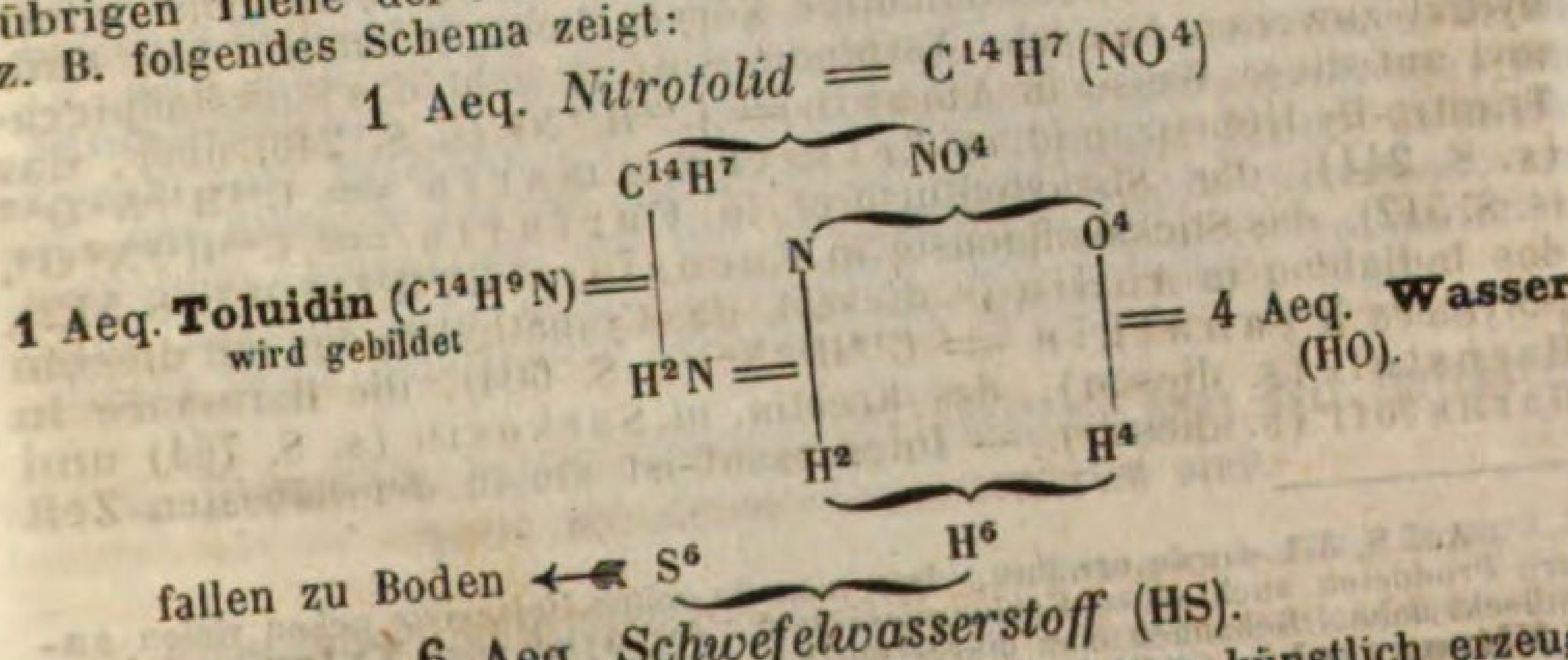
Die meisten künstlichen organischen Basen entstehen in Folge der merkwürdigen Zersetzungen, welche das Ammoniak oder seine Substitutionsproducte (Amidbasen und Imidbasen) in Berührung mit andern Körpern erleiden. Es sind daher die Ammoniake die Hauptquellen zur Erzeugung von Basen im chemischen Laboratorium.

2. *Durch Einwirkung von reducirend wirkenden Substanzen auf ver-*

schiedene Nitroverbindungen. Unter Nitroverbindungen versteht man die NO^4-haltigen Producte, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedenartige Substanzen gebildet werden und in welchen NO^4 als Substitut für 1 Aeq. ausgetretenen Wasserstoff eingetreten ist. Behandelt man z. B. das Tolin $= C^{14}H^8$ (s. S. 256) mit Salpetersäure, so wird dasselbe in Nitrotolid $= C^{14}H^7(NO^4)$ verwandelt, wie aus folgendem Schema hervorgeht:



und auf ganz analoge Weise entstehen sämmtliche Nitroverbindungen. Sind diese nur sehr schwach sauer oder ganz indifferent und werden sie mit reducirenden Körpern, namentlich mit Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Mitwirkung von Ammoniak oder mit Zink und Schwefelsäure in Berührung gebracht, so gehen sie in Basen über. Letztere sind sauerstofffrei, wenn die Nitroverbindung ausser den 4 Aeq. O der NO^4 keinen Sauerstoff enthielt; oder sie sind sauerstoffhaltig, wenn in der ursprünglichen Nitroverbindung ausser den 4 Aeq. O der NO^4 noch mehr Aeq. Sauerstoff vorhanden waren. Die Reduction der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff erfolgt auf die Weise, dass 1 Aeq. der Nitroverbindung mit 6 Aeq. Schwefelwasserstoff in Wechselwirkung tritt. Die in letzteren enthaltenen 6 Aeq. Schwefel scheiden sich aus, während von den 6 Aeq. Wasserstoff 4 Aeq. an die 4 Aeq. Sauerstoff der NO^4 gehen und Wasser bilden, während die 2 andern Aeq. den aus der NO^4 freiwerdenden Stickstoff aufnehmen und sich mit diesem mit dem übrigen Theile der Nitroverbindung zu der Basis vereinigen, wie z. B. folgendes Schema zeigt:



Bis jetzt sind auf diese Weise folgende Basen künstlich erzeugt worden:

1. Anilin = $C^{12}H^{7}N$ (s. Anilin)
2. Toluidin = $C^{14}H^{9}N$ (s. S. 256)
3. Xylidin *) = $C^{16}H^{11}N$
4. Cumidin = $C^{18}H^{13}N$ (s. S. 270)
5. Nitranilin = $C^{12}H^{6}(NO^{4}).N$ (s. S. 234 und Anilin)
6. Nitrotoluidin . . = $C^{14}H^{8}(NO^{4}).N$ (s. S. 256)
7. Nitrocumidin . . = $C^{18}H^{12}(NO^{4}).N$ (s. S. 270)
8. Nitromesidin . . = $C^{18}H^{12}(NO^{4}).N$ (s. S. 165)
9. Paranicin = $C^{20}H^{13}N$ (s. S. 236)
10. Chlornicin . . . = $C^{10}H^{6}Cl.N$ (s. S. 237)
11. Naphtalidin . . . = $C^{20}H^{9}N$ (s. S. 532)
12. Seminaphtalidin = $C^{10}H^{5}N$ (s. S. 534)
13. Semianilin = $C^{6}H^{4}N$ (s. Anilin)
14. Anisidin = $C^{14}H^{9}N, O^{2}$ (s. S. 259)
15. Nitroanisidin . . = $C^{14}H^{8}(NO^{4})N, O^{2}$ (s. S. 259)
16. Dinitroanisidin . = $C^{14}H^{7}2(NO^{4})N, O^{2}$ (s. S. 260)
17. Nitrophenetidin . = $C^{16}H^{10}(NO^{4})N, O^{2}$ (s. S. 598)
18. Diphenin = $C^{24}H^{12}N$ (s. S. 234)
19. Flavin = $C^{26}H^{12}N^{2}, O^{2}$ (s. S. 237).

Es ist vorauszusehen, dass auch diese Reihe von künstlichen Basen durch weitere Reduction anderer Nitroverbindungen noch durch viele neue Glieder vervollkommnet werden wird.

3. *Durch trockene Destillation.* Wenn man stickstoffhaltige organische Verbindungen einer trockenen Destillation unterwirft, so bilden sich stets neben Ammoniak verschiedenartige eigenthümliche Basen, von welchen wir mehrere bereits kennen gelernt haben, wie z. B. das Methylamin (s. S. 562), das Aethylamin (s. S. 605), das Propylamin (s. S. 616), das Amylamin (s. S. 621), das Lophin = $C^{46}H^{17}N^{2}$ (s. S. 246) u. s. w. Die übrigen durch trockene Destillation entstehenden Basen werden unten in einem besondern Abschnitte behandelt werden.

4. *Durch Erhitzen mit Kalihydrat und Kalilauge.* Verschiedene Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Kalilauge in eigenthümlicher Weise zu basischen Verbindungen. Besonders interessant ist, dass viele complicirt zusammengesetzte Basen beim Behandeln mit Kalihydrat in neue einfachere Basen übergehen, so zersetzen sich z. B. Chinin, Cinchonin und Strychnin auf diese Weise zu Leucolin (s. dieses), Piperin zu Picolin, die Harnstoffe zu entsprechenden Amidbasen (s. S. 767) u. s. w. Uebrigens liefern auch indifferente stickstoffhaltige Körper beim Behandeln mit Kalihydrat zuweilen basische Verbindungen; so geht das Stickstoffpicramyl auf diese Weise in Amarin = $C^{42}H^{18}N^{2}$ (s. S. 246) über, das Trinitro-Hydrobenzamid in Trinitro-Amarin = $C^{42}H^{15}N^{5}O^{12}$ (s. S. 244), das Stickstofffurfurol in Furfurin = $C^{30}H^{12}N^{2}O^{6}$ (s. S. 512), das Stickstofffucusol in Fucusin = $C^{30}H^{12}N^{2}O^{6}$ (s. S. 512), das Indigblau in Anilin (s. dieses), das Cyanäthyl in das mit diesem polymere Kyanäthin = $C^{18}H^{15}N^{3}$ (s. S. 604), die Harnsäure in Harnstoff (s. diesen), das Kreatin in Sarkosin (s. S. 764) und Harnstoff (s. diesen). — Interessant ist die in der neuesten Zeit

*) Auf S. 571 wurde erwähnt, dass man im rohen Holzgeiste neben vielen andern Producten auch einen Kohlenwasserstoff, das Xylol oder **Xylen** = $C^{16}H^{10}$ entdeckt habe. Behandelt man dieses mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in **Nitroxylol** = $C^{16}H^{9}(NO^{4})$ und erwärmt man dieses mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wird es in eine eigenthümliche Basis, in das **Xylidin** = $C^{16}H^{11}N$ übergeführt.

von *Bertagnini* beobachtete Bildung von organischen Basen durch blosses mehrstündiges Erwärmen von verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, sogenannten Hydramiden, auf 120—130°. So wird hierdurch das Trinitro-Hydrobenzamid in Trinitro-Amarin (s. S. 244), das Hydrobenzamid in Amarin (s. S. 246), das Furfurolamid in Furfurin (s. S. 512), das Anishydramid (s. S. 258) in eine neue, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Basis, das **Anisin** $= C^{48}H^{24}N^{2}O^{6}$, umgewandelt.

5. *Durch verschiedene weniger allgemeine Processe.* Unter den Zersetzungsproducten verschiedener bis jetzt abgehandelter Verbindungen haben wir mehrere Basen kennen gelernt, die sich auf eine eigenthümliche Weise bilden. So verwandelt sich z. B. Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff in Thialdin $= C^{12}H^{13}SN$, mit Selenwasserstoff in Selenaldin $= C^{12}H^{13}SeN$ (s. S. 173). Leitet man zu Toluidin Chlorgas, so bildet sich Metoluidin $= C^{30}H^{17}N^{3}$ (s. S. 256). Erwärmt man Kreatin mit Mineralsäuren, so entsteht Kreatinin $= C^{8}H^{7}N^{3}O^{2}$ (s. S. 763). Behandelt man Harnsäure mit oxydirenden Substanzen, so entsteht neben andern Producten Harnstoff (s. S. 635 u. 636) u. s. w.

6. *Bildungsweise sogenannter Metallbasen.* In der neuesten Zeit sind wir mit einer nicht unbedeutenden Zahl von basischen, meistentheils dem Ammoniak analog constituirten Verbindungen bekannt geworden, welche ausser den gewöhnlichen verbrennlichen Elementen der organischen Chemie (Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff) noch andere verbrennliche, namentlich metallische Elemente, z. B. Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Platin, Iridium, Quecksilber, Blei, Zinn, Zink, Kobalt u. s. w. enthalten und daher **Metallbasen** genannt werden. Sind diese dem Ammoniak analog zusammengesetzt, so beobachten wir, dass die verbrennlichen oder metallischen Elemente derselben als Substitute entweder des Wasserstoffes oder des Stickstoffes vom Ammoniak eingetreten sind. Mehrere Metallbasen scheinen jedoch auch dem hypothetischen Amid oder Imid zu entsprechen. Einige sind endlich von ganz besonderer Constitution, indem die in ihnen enthaltenen Metallelemente dieselbe Rolle spielen wie der Kohlenstoff in den Radicalen; man kann die letzten daher als **gepaarte Metallradicale** betrachten. Die Bildung der verschiedenen Metallbasen oder Metallradicale erfolgt auf sehr verschiedene Weise, und da wir hierüber bereits das Wichtigste mitgetheilt haben, so lassen wir hier, indem wir auf die betreffenden Stellen verweisen, nur eine übersichtliche Zusammenstellung aller bis jetzt bekannter zu dieser Reihe gehörender Verbindungen folgen:

A. Ammoniak, dessen Wasserstoffäquivalente ganz oder theilweise durch Metalläquivalente vertreten sind.

1. Trimercuramin (Stickstoffquecksilber, Mercurazotin) $= Hg^{3}N$ (s. Führer in d. unorg. Chem. S. 356)
2. Dimercuramin (Quecksilberamid) . . $= H^{2}HgN$ (s. Führer in d. unorg. Chem. S. 355)
3. Platosamin (Platiniak) $= H^{2}PtN$ } (s. Führer in d. unorg. Chem. S. 310)
4. Diplatosamin (Platinamin) $= H^{5}PtN^{2}$ }

5. Platosmethylamin . . . = $H\,(C^2H^3)\,Pt, N$ ⎫
6. Diplatosmethylamin . . = $H^3\,(C^2H^3)^2\,Pt, N^2$ ⎬ *)
7. Platosäthylamin = $H\,(C^4H^5)\,Pt, N$ ⎪
8. Diplatosäthylamin . . . = $H^3\,(C^4H^5)^2\,Pt, N^2$ ⎭
9. Iridamin. = $H^2\,Ir\,N$ ⎫ **)
10. Diridamin = $H^5\,Ir\,N^2$ ⎭
11. Cupramin. = $H^2\,Cu\,N$ ⎫ ***)
12. Dicupramin = $H^5\,Cu\,N^2$ ⎭
13. Cobaltamin = $H^2\,Co\,N$ (?) †)

B. Ammoniak, Amid oder Imid, in welchen nicht allein die Wasserstoffäquivalente, sondern auch das Stickstoffäquivalent durch Metalläquivalente vertreten sind.

a) *Metallammoniake* (H^3N entsprechend).

1. Phostrimethyl = $(C^2H^3)^3, P$ (s. S. 564)
2. Methylphosphamin = $H^2\,(C^2H^3), P$ (s. S. 565)
3. Stibtrimethyl = $(C^2H^3)^3, Sb$ (s. S. 567)
4. Stibtriäthyl = $(C^4H^5)^3, Sb$ (s. S. 609)
5. Stibtriamyl = $(C^{10}H^{11})^3, Sb$ (noch nicht näher beschrieben)
6. Arsentriäthyl = $(C^4H^5)^3, As$ (s. S. 608)
7. Bismtriäthyl = $(C^4H^5)^3, Bi$ (s. S. 612).

b) *Metallamide* (H^2N entsprechend).

8. Phosbimethyl = $(C^2H^3)^2, P$ (s. S. 564)
9. Arsenbimethyl (Kakodyl) = $(C^2H^3)^2, As$ (s. S. 564)
10. Arsenbiäthyl = $(C^4H^5)^2, As$ (s. S. 608)

*) Schon im Führer in die unorg. Chemie, S. 310, besprachen wir kurz die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride des Platins. Wir fanden, dass sich hierbei mehrere eigenthümliche Verbindungen bilden, deren Constitution auf verschiedene Weise aufgefasst werden kann. Entweder sind dieselben gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit dem Monoxyde oder dem Monochloride des Platins, oder was wahrscheinlicher ist, sie sind die Verbindungen von eigenthümlichen platinhaltigen Basen, welche letzteren gleich Ammoniak, worin ein oder ein halbes Aequivalent Wasserstoff durch ein oder ein halbes Aequivalent Platin ersetzt wird, betrachtet werden können. Ganz analog wie das Ammoniak wirken nun auch die dem Ammoniak entsprechenden Basen, das Methylamin, Aethylamin, Anilin u. s. w. auf die Chloride des Platins ein und bilden eine Reihe von Platinbasen mit organischen Radicalen, die aber bis jetzt noch nicht genau beschrieben worden sind.

**) In der neuesten Zeit hat *Skoblikoff* gezeigt, dass das Iridiummonochlorid beim Behandeln mit Ammoniak in analoge Verbindungen übergeführt wird, wie das Platinmonochlorid. Sehr wahrscheinlich wirken auch hier die dem Ammoniak analog zusammengesetzten Basen, Aethylamin, Methylamin, Anilin u. s. w. analog ein und es können auf diese Weise Glieder einer ganzen Reihe von Iridiumbasen erzeugt werden. — Auch das Palladium kann beim Behandeln seiner Chloride mit Ammoniak oder analogen Basen in basische palladiumhaltige Substanzen übergeführt werden.

***) Mehrere Chemiker glauben, dass die Verbindungen der Chloride des Kupfers sowie der Kupferoxydsalze mit Ammoniak ebenfalls eine eigenthümliche, darin beruhende Constitution besitzen, dass das Kupfer in den organischen Atomcomplex mit eingetreten ist zu einem kupferhaltigen Radicale (vergl. Führer in die unorg. Chem., S. 368). Ganz ähnlich scheint sich auch das Silber zu verhalten; doch bedürfen alle diese Ansichten noch einer bestimmteren Bestätigung und sind daher noch nicht als ausgemachte Thatsachen zu betrachten.

†) In der neuesten Zeit hat *Fremy* mehrere Verbindungen beschrieben, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Kobaltoxydsalze entstehen und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass vielleicht einem Theile derselben kobalthaltige, dem Ammoniak entsprechende Radicale zu Grunde liegen, in welchen Kobalt an die Stelle von Wasserstoff getreten ist.

c) *Metallimide* (HN entsprechend).

11. Zinkmethyl	= $(C^2H^3)Zn$	(s. S. 568)
12. Zinkäthyl	= $(C^4H^5)Zn$	(s. S. 613)
13. Zinkamyl	= $(C^{10}H^{11})Zn$	(s. S. 626)
14. Stannmethyl	= $(C^2H^3)Sn$	(s. S. 568)
15. Stannäthyl	= $(C^4H^5)Sn$	(s. S. 611).

C. Gepaarte Metallradicale.

1. Methylenstannäthyl	= $Sn^2(C^4H^5)^2$	(s. S. 611)
2. Elaylstannäthyl	= $Sn^4(C^4H^5)^4$	(s. S. 611)
3. Acetstannäthyl	= $Sn^4(C^4H^5)^3$	(s. S. 611)
4. Methstannäthyl	= $Sn^2(C^4H^5)^3$	(s. S. 611)
5. Aethstannäthyl	= $Sn^4(C^4H^5)^5$	(s. S. 612)
6. Methplumbäthyl	= $Pb^2(C^4H^5)^3$	(s. S. 612)
7. Quecksilbermethyl	= $Hg^2(C^2H^3)$	(s. S. 568).

Die in obiger Uebersicht als Metallimide bezeichneten Verbindungen können auch als gepaarte Metallradicale betrachtet werden.

Constitution: Ueber die Constitution der organischen Basen sind von verschiedenen Seiten abweichende Ansichten ausgesprochen worden, welche sich aber alle darauf beziehen, die bestimmt hervortretende Analogie derselben zu dem Ammoniak zu erklären; denn alle organischen Basen vereinigen sich gleich dem Ammoniak direct mit den Verbrennungsproducten des Wasserstoffes (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff u. s. w.), dagegen nur unter Aufnahme der Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser (vergl. Führer in die unorg. Chemie, S. 223) mit den Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Arsensäure, Essigsäure u. s. w.). Die erste Theorie über die Constitution der organischen Basen stellte *Berzelius* auf. Dieser nahm an, dass in allen organischen Basen Ammoniak präexistire und dass dieselben daher als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten seien. *Berzelius* stützte seine Theorie vorzüglich auf die Aehnlichkeit der Verbindungsverhältnisse dieser Basen mit denen des Ammoniaks und auf die Thatsache, dass verschiedene Verbindungen unter Aufnahme von Ammoniak in Basen übergehen. Die zweite Theorie wurde von *Liebig* aufgestellt. Nach *Liebig* sind nämlich die organischen Basen als Amidverbindungen zu betrachten; sie enthalten hiernach kein wirkliches Ammoniak, sondern Ammoniak weniger 1 Aeq. Wasserstoff. *Liebig* stützte seine Theorie besonders auf die Analogie der Bildung vieler organischen Basen mit der Bildung der eigentlichen Amide (Oxamid, Benzamid u.s.w.). Die dritte Theorie ist mit verschiedenen Modificationen von

mehreren Chemikern zugleich aufgestellt worden. Diese Theorie ist das Product der Resultate der neuesten Forschungen und deshalb von hohem Interesse. Wir glauben diese Theorie im Allgemeinen auf folgende Weise ausdrücken zu können. Da die organischen Basen nicht oder wenigstens nur theilweise gepaarte Ammoniakverbindungen, wie *Berzelius* glaubte, sein können; da dieselben ebenso wenig so allgemein, wie *Liebig* früher annahm, als Verbindungen von Amid mit verschiedenen Substanzen betrachtet werden dürfen; da uns aber doch ihre Aehnlichkeit mit dem Ammoniak auf den unumstösslichen Zusammenhang mit dem letzteren hinweist und wir durch die neuesten, so äusserst erfolgreichen Untersuchungen in den Stand gesetzt sind, nach Belieben die Elemente des Ammoniaks entweder ganz oder theilweise durch andere verbrennliche Elemente oder zusammengesetzte Verbindungen, besonders aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Radicale zu ersetzen, so sind wir zu der Annahme berechtigt, das Ammoniak als Grundtypus aller organischen Basen zu betrachten und die Verschiedenheit der letzteren darin zu suchen, dass entweder der Stickstoff derselben durch entsprechende Elemente (Phosphor, Arsen, Antimon) ersetzt ist, oder dass 1, 2 oder alle 3 im Ammoniak vorkommenden Aeq. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Aeq. anderer Elemente oder Radicale substituirt worden sind. Durch solche Substitutionen entstehen die verschiedenen Reihen der organischen Basen, welche sich alle auf das Ammoniak beziehen lassen. Ist der Stickstoff durch Phosphor ersetzt, so erhalten wir die Phosphorbasen; ist der Stickstoff durch Arsen ersetzt, so entstehen die Arsenbasen; ist Antimon an die Stelle des Stickstoffs getreten, so bilden sich die Antimonbasen. Diejenigen Basen, in welchen der Stickstoff des ursprünglichen Ammoniaks unersetzt geblieben ist werden Stickstoffbasen genannt. Diese bilden die grosse Mehrzahl der Basen überhaupt; alle die natürlich vorkommenden Alkaloide sind solche Stickstoffbasen. Ist ferner 1 Aeq. Wasserstoff des ursprünglichen Ammoniaks durch andere Elemente, Radicale oder selbst durch complicirtere Verbindungen vertreten, so entstehen Basen, in welchen noch 2 Aeq. Wasserstoff substituirbar sind, die sogenannten Amidbasen (s. S. 767). Sind 2 Aeq. Wasserstoff des ursprünglichen Ammoniaks durch 2 Aeq. anderer Körper ersetzt, so entstehen Basen, in welchen

nur noch 1 Aeq. Wasserstoff *substituirbar* ist, sogenannte *Imidbasen* (vergl. S. 768). Sind alle 3 Aeq. Wasserstoff des ursprünglichen Ammoniaks durch 3 Aeq. anderer Körper ersetzt, so bilden sich Basen, *in welchen kein substituirbares Wasserstoffäquivalent mehr enthalten ist*, sogenannte Nitrilbasen (vergl. S. 768). Die Stickstoffbasen sind daher entweder Amid-, Imid- oder Nitrilbasen, was wir daraus ersehen können, ob sie noch substituirbaren Wasserstoff enthalten oder nicht. Es ist höchst wahrscheinlich, dass von diesem Gesichtspunkte aus das Ammoniak der Repräsentant *sämmtlicher* organischer Basen ist. Selbst die in der Natur, besonders in dem Pflanzenreiche vorkommenden Basen, die allerdings ihrer Constitution nach noch meistentheils wenig oder ganz unbekannt sind, scheinen, so viel wir bis jetzt kennen gelernt haben, ebenfalls Abkömmlinge des Ammoniaks zu sein und lassen sich als Ammoniak, in welchem 1 oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch andere organische Verbindungen substituirt sind, betrachten. Es ist übrigens auch sehr wahrscheinlich, dass viele derselben, besonders die complicirter zusammengesetzten, nur Ammoniak oder eine einfachere dem Ammoniak entsprechende Basis als activen Theil, gepaart mit einem indifferenten aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Paarlinge, enthalten.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten, Anwendung, Reactionen. Gleichwie die organischen Basen in Bezug auf ihre Herkunft und künstliche Erzeugung die grösste Mannigfaltigkeit zeigen, so sind sie auch in ihren übrigen Verhältnissen oft so verschieden von einander, dass es ein unnützes Bestreben ist, allgemeine Charaktere derselben aufsuchen zu wollen. Wir erwähnen daher nur Folgendes: Die einen Basen, besonders die sauerstofffreien, sind ohne Zersetzung flüchtig und erscheinen meistens als ölige, oft betäubend riechende, mehr oder weniger stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten; die andern Basen, namentlich die sauerstoffhaltigen, sind dagegen nicht ohne Zersetzung flüchtig, meistens fest, farblos und krystallinisch, geruchlos, häufig von mehr oder weniger intensiv bitterm Geschmacke und mehr oder weniger stark alkalischer Reaction. Das allgemeinste Lösungsmittel für die Alkaloide ist der Alkohol; in Wasser sind viele gar nicht, die meisten sehr wenig löslich; in Aether lösen sich einige sehr

leicht, andere nicht auf. Viele organische Basen üben auf den thierischen Organismus einen bedeutenden Einfluss aus; oft sind sie fürchterliche Gifte, oft unentbehrliche Heilmittel, oft üben sie einen die Lebensthätigkeit erhöhenden Reiz aus. Sie sind mit den meisten Säuren verbindbar, bilden Salze, die gewöhnlich in Wasser und Alkohol, oft auch in Aether löslich sind. Mehrere organische Basen haben eine wichtige Anwendung in der Heilkunde gefunden. Die Reactionen der Alkaloide sind sehr verschieden und sind theils bei der speciellen Betrachtung derselben, theils im analytischen Anhange mitgetheilt. Auch in ihren Zersetzungen verhalten sich die organischen Basen je nach ihrer Zusammensetzung so abweichend, dass allgemeine Notizen darüber nicht möglich sind.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen gehen wir zur speciellen Abhandlung dieser Körper über.

Nach dem über die Bildung und Constitution der organischen Basen Mitgetheilten erscheint es auf den ersten Blick gewiss am zweckmässigsten, dieselben in die dort unterschiedenen Gruppen und Reihen (s. S. 766 und 778) zu ordnen und in wissenschaftlicher Reihenfolge abzuhandeln; dennoch können wir zur Zeit diesen Weg nicht einschlagen und zwar aus folgenden Gründen: Gerade diejenigen Basen, welche wir ihrer Constitution nach genauer kennen, gehören zu den künstlich darstellbaren und sind deshalb schon grösstentheils als Zersetzungsproducte der Körper, aus welchen sie sich bilden, betrachtet worden. Wir haben es hier daher mit Ausnahme der durch trockene Destillation erzeugten Alkaloide nur mit den in der Natur fertig gebildet, theils in den Pflanzen, theils in den Thieren vorkommenden zu thun; allein diese sind leider mit wenigen Ausnahmen ihrer Constitution nach so durchaus nicht erforscht, dass es nicht möglich ist zu sagen, ob sie als Amid,- Imid- oder Nitrilbasen zu betrachten sind. Eine wissenschaftliche Anordnung wird uns somit zur Unmöglichkeit und es bleibt uns nichts Anderes übrig, als die verschiedenen zu betrachtenden Basen so gut als möglich zu einer natürlichen Kette zu verschmelzen, deren einzelne Glieder durch Aehnlichkeit in Abstammung, Zusammensetzung oder Eigenschaften mit ihren Nachbargliedern innig zusammenhängen. Im Allgemeinen unterscheiden wir drei Hauptgruppen:

1. Organische Thierbasen.
2. Organische Pflanzenbasen.
3. Künstlich erzeugte Basen.

1. Organische Thierbasen.

Durch den Lebensprocess der Thiere werden, trotzdem dass die Hauptmasse derselben aus stickstoffhaltigen Substanzen (Proteïnkörpern) besteht, doch nur wenige Basen erzeugt und diese finden sich hauptsächlich in den thierischen Excrementen. Wir haben schon oben S. 763 das Kreatinin kennen gelernt, welches nur in geringer Menge fertig gebildet in mehreren thierischen Flüssigkeiten vorkommt, dagegen sehr leicht durch Zersetzung des neutralen Kreatins (s. S. 763) gebildet wird. Ausser diesem kennen wir nur noch zwei Basen, welche unmittelbar im Thierkörper selbst hervorgebracht werden:

1. Den Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2$
2. Das Guanin . $= C^{10}H^5N^5O^2$.

Diese sind besonders deshalb interessant, weil sie als die Uebergangsglieder der Reihe der indifferenten stickstoffhaltigen Neutralstoffe zu der Reihe der organischen Basen betrachtet werden können. Sie theilen viele Eigenschaften mit jenen Körpern, zeigen aber doch in Bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit mit den Säuren, dass sie einen entschieden basischen Charakter besitzen.

1. Harnstoff, Ureum, Urenoxyd-Ammoniak $= C^2H^4N^2O^2$.

Aequivalent = 60.

Vorkommen, Bildung und Darstellung: Der Harnstoff ist bekanntlich einer der wichtigsten Bestandtheile des Harnes (vergl. Anmerk., S. 633). Er findet sich im menschlichen Harne ungefähr zu 2—3 Procent; doch wird seine Menge durch animalische Kost vermehrt, durch vegetabilische vermindert; auch in dem Harne fleischfressender Thiere ist er in viel grösserer Menge als in dem Harne der pflanzenfressenden vorhanden. Ausser in dem Harne hat man den Harnstoff in sehr geringer Menge im normalen Blute, in grösserer Menge in krankhaftem Blute, in der Amniosflüssigkeit, in krankhaftem Schweiss, serösen Flüssigkeiten, hydropischen Exsudaten,

im *Humor vitreus* und *aqueus* des Auges, in Gallenexcrementen, im Speichel und in bei Urämie ausgebrochenen Massen aufgefunden. Der Harnstoff kann übrigens auch bei vielen sehr verschiedenartigen Processen künstlich gebildet werden; besonders wichtig ist seine Bildung durch Umwandlung des cyansauren Ammoniaks (s. S. 54); doch entsteht er auch beim Erhitzen von Oxamid (s. S. 108); beim Behandeln von Harnsäure mit oxydirenden Substanzen, besonders mit Salpetersäure (s. S. 636), mit Bleihyperoxyd (s. S. 641) oder mit Kalilauge bei Luftzutritt (s. S. 641); beim Kochen von Kreatin mit Barytwasser, neben Sarkosin (s. S. 764); nach *Gladstone* auch beim Behandeln von knallsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, neben Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak u. s. w.

Zur Darstellung des Harnstoffes benutzt man entweder den Harn, dampft diesen auf dem Wasserbade so weit als möglich ein, behandelt den Rückstand am besten mit concentrirtem Alkohol, destillirt von der filtrirten Lösung den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Volumen mässig concentrirter reiner Salpetersäure, lässt das Gemenge etwa 24 Stunden in der Kälte, am besten mit Eis umgeben, stehen und erhält hierbei gelb gefärbte Krystallschuppen von salpetersaurem Harnstoff. Diese löst man, nachdem man sie zwischen Löschpapier gut ausgepresst hat, in wenig warmem Wasser, erwärmt zur Entfernung des Farbstoffes mit Thierkohle, filtrirt ab, versetzt die klare Lösung portionenweise mit kohlensaurem Baryt, wobei sich unter Aufbrausen salpetersaurer Baryt bildet, während reiner Harnstoff frei wird, dampft erst wenig ein, um die grösste Menge des salpetersauren Barytes durch Krystallisation zu entfernen; die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird auf dem Wasserbade ganz eingedampft, aus dem Rückstande der Harnstoff durch Alkohol ausgezogen, die Lösung durch Behandeln mit Thierkohle möglichst entfärbt, der Alkohol abdestillirt und auf diese Weise aus dem Rückstande der Harnstoff in Krystallen gewonnen, die zur Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. — Oder man stellt den Harnstoff auf künstliche Weise dar, indem man nach *Clemm* ein Gemenge von 8 Thln. getrocknetem Blutlaugensalz und 3 Thln. trockenem kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, wobei Cyankalium (s. S. 81) gebildet wird, zu der geschmolzenen, etwas erkalteten aber noch flüssigen

Masse dann 15 Thle. Mennige mit der Vorsicht zusetzt, dass sich die Temperatur nicht zu hoch steigert, wodurch das Cyankalium zu cyansaurem Kali (s. S. 54) oxydirt wird. Hierauf setzt man den Tiegel nochmals in's Feuer, rührt die Masse um, giesst aus und lässt erkalten. Die erhaltene Masse laugt man sogleich mit kaltem Wasser aus, löst in dem letzten Waschwasser 8 Thle. schwefelsaures Ammoniak, vereinigt diese Lösung mit allen andern Waschwässern, dampft auf dem Wasserbade ab, wobei durch gegenseitige Zersetzung des cyansauren Kalis und des schwefelsauren Ammoniaks durch Austausch, schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak gebildet wird, welches erstere nach dem Verdampfen unzersetzt zurückbleibt, während das letztere in Harnstoff übergeht (s. S. 54), welcher mit dem schwefelsauren Kali im Rückstand bleibt und diesem durch concentrirten Alkohol entzogen wird. Beim Abdestilliren des Alkohols erhält man den Harnstoff in Krystallen. Diese künstliche Methode ist weit ergiebiger als die aus dem Harne; denn 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz geben 4—5 Thle. Harnstoff.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Der Harnstoff krystallisirt aus seinen Lösungen ohne Krystallwasser in zarten, weissen, seidenglänzenden Nadeln oder in besser ausgebildeten, sehr lockern, faserigen, farblosen und wasserhellen, platten, vierseitigen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen; er ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso auch in Alkohol, dagegen unlöslich in Aether; er ist geruchlos, schmeckt nicht unangenehm salzig-kühlend und ist luftbeständig. Er zeichnet sich durch seinen Reichthum an Stickstoff aus (46—47 Procent), kann aber zum thierischen Leben nichts beitragen und wird daher durch die Nieren aus dem thierischen Körper ausgeschieden. Der Harnstoff reagirt nicht auf Pflanzenpapiere und stimmt in dieser Beziehung mit den stickstoffhaltigen Neutralstoffen überein; sein spec. Gew. ist = 1,35.

Ansichten über die Constitution: Ueber die Constitution des in jeder Beziehung so merkwürdigen Harnstoffes sind schon viele verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, von welchen jede einige gute Gründe für sich hat, so dass wir zur Zeit ausser Stande sind zu entscheiden, welche von allen die richtige ist. Die neuesten Untersuchungen über die künstlich darstellbaren Basen, welchen wir schon so viele

werthvolle Aufklärungen verdanken, scheinen auch für die Beantwortung dieses fraglichen Punktes von wesentlichem Einflusse zu sein. Wir haben bereits mehrmals und besonders in der Einleitung zu den organischen Basen (s. S. 767) gesehen, dass jetzt sogenannte zusammengesetzte Harnstoffe bekannt sind, die sich als gewöhnlicher Harnstoff, worin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 oder 2 Aeq. von Radicalen (Methyl, Aethyl, Phenyl u. s. w.) substituirt sind, betrachten lassen; es könnte daher der gewöhnliche Harnstoff als eine Amidbasis (s. S. 767) betrachtet werden, d. h. als Ammoniak, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. einer Atomgruppe $C^2H^2NO^2$ (ein mit dem Oxamid metamerer Körper) vertreten worden ist, also $= H^2(C^2H^2NO^2), N$; der Methylharnstoff (s. S. 553) wäre dann $= H(C^2H^3)(C^2H^2NO^2), N$; der Aethylharnstoff (s. S. 590) $= H(C^4H^5)(C^2H^2NO^2), N$; der Methyläthylharnstoff (s. S. 590) $= (C^2H^3)(C^4H^5)(C^2H^2NO^2), N$ u. s. w. — *Berzelius* betrachtete den Harnstoff als eine gepaarte Ammoniakverbindung, bestehend aus Ammoniak und einer Substanz C^2HNO^2, die er Urenoxyd (s. S. 53) nannte.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird der Harnstoff einer höheren Temperatur ausgesetzt, so erleidet er, je nachdem man rasch oder langsam erhitzt, verschiedene Zersetzungen. Bei ziemlich raschem Erhitzen schmilzt er bei 120°, zersetzt sich hierauf bei gesteigerter Wärme unter Ammoniakentwicklung und Hinterlassung von Cyanursäurehydrat (s. S. 61), und wird er noch stärker erhitzt, so entweichen Dämpfe von Cyansäurehydrat (s. S. 52). — Erhitzt man dagegen den Harnstoff sehr allmälig, so geht er unter Ammoniak- und Kohlensäureentwicklung in die **Mellanurensäure** $= C^6H^4N^4O^4$ über, welche zurückbleibt und aus dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser, in welchem sie unlöslich ist, rein erhalten wird; sie erscheint als rein weisses, erdiges Pulver, ist in Säuren und Alkalien leicht löslich, hinterlässt bei der trockenen Destillation einen gelben Rückstand, welcher in der Glühhitze zu Cyan und Stickstoffgas zerfällt und soll nach *Gerhardt* mit dem Ammelid (s. S. 100) identisch sein. — Erhitzt man nach *Wiedemann* Harnstoff längere Zeit auf 150—170°, bis er breiartig geworden ist, kocht die Masse mit wenig Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd die gebildete Cyanurensäure aus, filtrirt, entfernt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und dampft ein, so erhält man kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, auf Pflanzenpapiere nicht wirkende, mit Basen nicht verbindbare, beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung in Cyanursäure übergehende Krystalle von sogenanntem **Biuret** $= C^4H^5N^3O^4 + 2$ aq., welches bei 100° die 2 Aeq. Krystallwasser verliert, sich in Schwefelsäure und mässig concentrirter Salpetersäure ohne Zer-

setzung auflöst, aus seiner Lösung durch Metalloxydsalze und Gerbsäure nicht gefällt wird und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali eine rothe Flüssigkeit giebt.

In seiner wässerigen Lösung bleibt der Harnstoff lange Zeit, besonders bei nicht sehr grosser Verdünnung, unzersetzt; kleine Quantitäten von Fermenten, besonders Hefe, thierischer Schleim u. s. w. bewirken aber seine Zersetzung zu Kohlensäure und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff auch beim Kochen seiner wässerigen Auflösung in offenen Gefässen, wie besonders *Wittstein* gezeigt hat; es ist daher empfehlenswerth, eine Harnstofflösung nur bei einer Temperatur von 40—50° einzudampfen. — Lässt man nach *Jones* eine alkoholische Harnstofflösung verbrennen, so wird hierbei Salpetersäure gebildet. Leitet man nach *Müller* einen electrischen Strom durch eine wässerige Harnstofflösung, so soll sich am positiven Pole Salpetersäure, am negativen Pole wahrscheinlich Methylamin ausscheiden. — Auch nach dem Genusse von Harnstoff wird Salpetersäure im Harne aufgefunden.

Wird der Harnstoff mit starken Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien gekocht, so zerfällt er unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak. Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser. Chlor zersetzt ihn zu Stickstoff, Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Erhitzt man eine concentrirte Harnstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich cyansaures Silberoxyd aus und es bildet sich salpetersaures Ammoniak.

Zertheilt man 5 Thle. gepulverten Harnstoff in 2 Thln. Bittermandelöl, erwärmt den Brei nicht ganz auf 100°, so tritt erst Lösung, dann plötzliches Erstarren ein. Die erhaltene Masse wird gepulvert, mit Aether gewaschen, mit viel Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet, wobei das **Benzoylureïd** = $C^{30}H^{28}N^{8}O^{8}$ zurückbleibt. Dieses ist pulverförmig, unkrystallinisch, weiss, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether nicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es zu Bittermandelöl und Harnstoff; für sich erhitzt wird es bei 170° gelb und entwickelt Bittermandelöl und ammoniakhaltiges Wasser.

Verbindungen: Der Harnstoff ist sehr verbindungsfähig; er lässt sich nicht nur mit vielen Säuren vereinigen, sondern kann auch gleich dem Ammoniak mit Metalloxyden, Metallchloriden und Salzen Verbindungen eingehen. Von diesen erwähnen wir hier folgende: Der **salpetersaure Harnstoff** = $C^2H^4N^2O^2, \widehat{HO}, NO^5$ scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Harnstofflösung mit überschüssiger Salpetersäure in der Kälte in kleineren oder grösseren, perlmutterglänzenden, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden, oft hexagonal erscheinenden, farblosen und durchsichtigen oder weissen, geruchlosen, sauer schmeckenden und reagirenden, in reinem

Wasser und Alkohol leicht unter starker Kälteerzeugung, in salpetersäurehaltigem Wasser schwieriger löslichen Krystallblättern aus. Erhitzt man seine verdünnte wässerige Lösung zum Kochen, so zerfällt er zu Kohlensäure, Ammoniak, Stickoxydul und Wasser. Erhitzt man das trockene Salz rasch, so verpufft es; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich ähnlich wie der Harnstoff, nur wird zugleich noch Stickoxydulgas entwickelt. — Der **oxalsaure Harnstoff** = $C^2H^4N^2O^2, \widehat{HO}, C^2O^3$ scheidet sich in langen, dünnen, unter dem Microscope hexagonalen, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in warmem Wasser etwas leichter, in oxalsäurehaltigem fast gar nicht löslichen, sauer schmeckenden, beim Erhitzen zu kohlensaurem Ammoniak und Cyanursäure zerfallenden Blättchen aus, wenn man eine Harnstofflösung mit überschüssiger Oxalsäure versetzt. — Der **Harnstoff-Chlorwasserstoff** = $C^2H^4N^2O^2, HCl$ entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über getrockneten Harnstoff, ist weiss und krystallinisch, zerfällt aber mit Wasser sogleich wieder in seine Bestandtheile. — **Harnstoff-Quecksilberoxyd.** Nach den neuesten Untersuchungen von *Liebig* kann sich der Harnstoff in mehreren Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyde zu Verbindungen vereinigen, welche die Rolle von Basen spielen und wieder mit Säuren verbindbar sind: 1) $C^2H^4N^2O^2, 2HgO$ bildet sich als gelblich weisse, pulverförmige Verbindung, wenn man erst überschüssiges, frisch gefälltes Quecksilberoxyd in eine kochende Harnstofflösung einträgt und nachher wieder mehr Harnstoff zufügt, wobei es ungelöst bleibt. Es vereinigt sich mit 1 Aeq. Salpetersäure und die erhaltene Verbindung bildet feste, harte, krystallinische Krusten, die durch heisses Wasser zersetzt werden. 2) $C^2H^4N^2O^2, 3HgO$ fällt nieder, wenn man Harnstoff in Wasser löst, die Lösung mit Kalilauge versetzt und nun eine Lösung von Sublimat (HgCl) hinzufügt; doch ist es gut, nachher noch so viel Kalilösung zuzumischen, dass eine alkalische Reaction eintritt. Der Niederschlag ist schneeweiss und gallertartig, nach dem Auswaschen und Trocknen sandig, körnig und gelblich weiss (vergl. Harnstoffreaction im analytischen Anhange). Auch diese Basis vereinigt sich mit 1 Aeq. Salpetersäure zu einem in durchsichtigen sechsseitigen Blättchen krystallisirenden, in Wasser nicht löslichen Salze. 3) $C^2H^4N^2O^2, 4HgO$ fällt nieder, wenn man eine mit Kali versetzte Harn-

stofflösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällt (vergl. ebenfalls Harnstoffreaction); der schneeweisse, gallertartige Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, und erscheint nach dem Trocknen als sandiges, gelblich weisses Pulver. Die Verbindung mit Salpetersäure erscheint in kleinen, zu runden Körnern gruppirten Nadeln, ist hart, in Wasser wie die Basis unlöslich und enthält 1 Aeq. Salpetersäure. — **Harnstoff-Silberoxyd** $= C^2H^4N^2O^2, 3AgO$ erhält man nach *Liebig* durch Digestion einer auf 50° erwärmten Harnstofflösung mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es ist ein fast farbloses, körniges, microscopisch krystallinisches, in Ammoniak schwer, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver, welches mit einem glühenden Körper in Berührung gebracht zu Silber und cyansaurem Silberoxydul verglimmt. — **Harnstoff-Salmiak** $= H^3N, HCl + C^2H^4N^2O^2$ krystallisirt in grossen farblosen Krystallen beim Verdunsten einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente Salmiak und Harnstoff. — **Harnstoff-Chlornatrium** $= NaCl, C^2H^4N^2O^2 + 2$ aq. bildet glänzende, leicht zerfliessliche, beim Erhitzen sich zersetzende, rhombische Krystallprismen. — **Harnstoff-Sublimat** $= 2(HgCl), C^2H^4N^2O^2$ scheidet sich in perlmutterglänzenden, plattgedrückten, bei 128—130° schmelzenden, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen aus, wenn man eine alkoholische Harnstofflösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung zersetzt. — **Harnstoff mit Salzen**: Der Harnstoff ist zur Zeit besonders mit mehreren salpetersauren Salzen, z. B. mit salpetersaurem Natron, salpetersaurer Bittererde und salpetersaurem Silberoxyd zu krystallinischen Substanzen vereinigt worden. Die **harnstoffsalpetersaure Kalkerde** $= CaO, NO^5 + 3(C^2H^4N^2O^2)$ krystallisirt in glasglänzenden, zerfliesslichen Prismen, welche bei raschem Erhitzen heftig explodiren.

2. Guanin $= C^{10}H^5N^5O^2$.

Aequivalent = 151.

Das Guanin ist zuerst in dem berühmt gewordenen Guano*) (Vögelexcrementen) aufgefunden worden. Später hat man das-

*) Der **Guano** wird oft in mächtigen Lagern an den Westküsten von Amerika und Afrika und auf den in der Nähe derselben liegenden Inseln gefunden. Er besteht fast nur aus den Excrementen der jene Gegenden in zahllosen Schaaren bewohnenden Vögel und ist durch seine ausgezeichnete Anwendbarkeit als Düngungsmittel so berühmt geworden. Seine Hauptbestandtheile ausser den zufällig oder

selbe auch im Spinnenkothe, im grünen Organe des Flusskrebses und dem *Bojanus*'schen Organe der Teichmuschel nachgewiesen. Zu seiner Darstellung kocht man am besten peruanischen Guano, welcher aber wie jeder andere Guano nur kleine Mengen davon enthält, so lange mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr braun, sondern schwach grüngelb erscheint, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Salzsäure, lässt es einige Zeit stehen, wobei sich das Guanin nebst Harnsäure ausscheidet; der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dann mit Salzsäure gekocht, welche nur das Guanin löst, die Harnsäure ungelöst lässt. Man filtrirt siedend heiss und erhält beim Erkalten kleine gelblich weisse Nadeln von **Chlorwasserstoff-Guanin** $= 3\,(C^{10}H^5N^5O^2, HCl) + 7$ aq., welche bei 100^0 das Krystallwasser, bei 200^0 auch den Chlorwasserstoff verlieren und mit Platinbichlorid eine in kaltem Wasser kaum, in heissem leicht lösliche Verbindung $= C^{10}H^5N^5O^2, HCl + PtCl^2 + 4$ aq. bilden. Wird das Chlorwasserstoff-Guanin mit Ammoniak behandelt, so erhält man das reine Guanin.

Das Guanin ist ein gelblich weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, auf Pflanzenpapiere nicht reagirendes, in Salzsäure und Natronlauge leicht lösliches Pulver. Es ist eine äusserst schwache Basis und schliesst sich in seinen chemischen Verhältnissen gleich dem Harnstoff an die indifferenten stickstoffhaltigen Neutralstoffe an. Ausser der schon erwähnten Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet es noch eine $= C^{10}H^5N^5O^2 + 2\,HCl$ und eine $= 2\,(C^{10}H^5N^5O^2), HCl$; auch mit Salpetersäure vereinigt es sich in mehreren Verhältnissen, ebenso kann es mit Oxalsäure und Weinsäure verbunden werden; doch sind alle diese Salze noch nicht genau bekannt. Ferner bildet das Guanin mit Natron eine Verbindung $= 2\,NaO, C^{10}H^5N^5O^2 + 6$ aq., welche in blättrigen, an der Luft unter Absorption von Kohlensäure verwitternden Krystallen erscheint, wenn man eine Lösung von Guanin in Natronlauge mit Alkohol versetzt. — Endlich scheint sich das Guanin gleich dem Harnstoff auch mit Salzen vereinigen zu können.

…absichtlich beigemengten Substanzen sind: harnsaures Ammoniak, Guanin, …moniaksalze, Alkalien und Phosphorsäure. Jetzt wird auch künstlicher …o fabricirt.

Wird das Guanin erhitzt, so bleibt es noch bei 220° unverändert und erleidet erst dann eine Zersetzung. — Dampft man das Guanin mit concentrirter Salpetersäure ein, so hinterlässt es einen gelben Fleck. — Behandelt man dasselbe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird es grösstentheils in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Wird aber das Guanin zu 3 Thln. mit 5 Thln. chlorsaurem Kali innig gemengt und dann mit 25 Thln. Wasser und 30 Thln. Salzsäure etwa 24 Stunden digerirt, so entsteht gewöhnlich eine neue Säure, die **Ueberharnsäure** oder **Guansäure** $= 2\,HO, C^{10}H^{3}N^{4}O^{7}$, welche in lebhaft glänzenden, farblosen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser schwer, in Alkalien leicht löslichen, kurzen, rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen krystallisirt und bei der trockenen Destillation Cyansäurehydrat giebt, während eine schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

2. Organische Pflanzenbasen.

Obschon das Hauptgerüste der Pflanzen hauptsächlich nur durch stickstofffreie Substanzen gebildet wird, so fehlen doch die stickstoffhaltigen Körper durchaus nicht. Wir finden in jeder Pflanze eine bedeutende Menge von Proteïnkörpern (s. S. 671), alle Pflanzen enthalten das wichtige stickstoffhaltige Chlorophyll (s. S. 743) und oft noch andere indifferente stickstoffhaltige Körper (Indigblau, Amygdalin, Asparagin u. s. w.). Von höchstem Interesse ist es aber, dass sich in den verschiedensten Organen mancher Pflanzen häufig stickstoffhaltige basische Verbindungen erzeugen, die mit den mannigfaltigsten Eigenschaften begabt sind. Diesen wollen wir den vorliegenden Abschnitt widmen! Zunächst können wir die gesammten organischen Pflanzenbasen in zwei Gruppen spalten in:

A. Sauerstoffhaltige Pflanzenbasen.
B. Sauerstofffreie Pflanzenbasen.

Die erste dieser Gruppen ist weit zahlreicher und umfasst viel complicirter zusammengesetzte Körper als die zweite, welche nur aus wenigen ziemlich einfach zusammengesetzten Gliedern besteht, die sich in ihren Verhältnissen an die durch trockene Destillation entstehenden Basen eng anschliessen und den Uebergang zu den künstlich darstellbaren Basen überhaupt vermitteln.

A. Sauerstoffhaltige Pflanzenbasen.

Die Zahl der sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen ist sehr bedeutend. Dieselben zeigen keine besondern allgemeinen Verhältnisse, welche nicht schon in der Einleitung zu den organischen Basen überhaupt besprochen worden wären. Ihre allgemeinsten und wichtigsten speciellen Reactionen werden wir im analytischen Anhange mittheilen. Bis jetzt sind folgende bekannt:

Basen des Opiums.	1. Morphin	= $C^{34}H^{19}NO^{6}$
	2. Codeïn	= $C^{36}H^{21}NO^{6}$
	3. Thebaïn	= $C^{38}H^{21}NO^{6}$
	4. Papaverin	= $C^{40}H^{21}NO^{8}$
	5. Narcotin	= $C^{42}H^{21}NO^{14}$
	Methyl-Narcotin	= $C^{44}H^{23}NO^{14}$
	Aethyl-Narcotin	= $C^{46}H^{25}NO^{14}$
	Propyl-Narcotin	= $C^{48}H^{27}NO^{14}$
	6. Narceïn	= $C^{46}H^{29}NO^{18}$
	7. Pseudomorphin	= $C^{34}H^{18}NO^{14}$ (?)
	8. Opianin	= $C^{66}H^{36}N^{2}O^{21}$
	Anhang: Porphyroxin.	
Basen der *Papaveraceen* und *Fumariaceen*.	9. Chelerythrin . .	= $C^{37}H^{16}NO^{8}$ (?)
	10. Chelidonin . . .	= $C^{40}H^{20}N^{3}O^{6}$
	11. Corydalin	= $C^{68}H^{44}N^{2}O^{22}$ (?) oder $C^{45}H^{27}NO^{18}$ oder $C^{50}H^{30}NO^{20}$
	Anhang: Fumarin, Glaucin, Glaucopikrin, Eschscholtzin.	
Basen der *Cinchona*-Rinden.	12. Chinin	= $C^{20}H^{12}NO^{2}$ oder = $C^{38}H^{22}N^{2}O^{4}$
	13. Cinchonin	= $C^{20}H^{12}NO$ oder = $C^{38}H^{2}N^{2}O^{2}$
	14. Chinidin	= $C^{18}H^{11}NO$ oder = $C^{36}H^{22}N^{2}O^{2}$
	15. Aricin	= $C^{20}H^{12}NO^{3}$ oder = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{6}$
	16. Paricin	= $C^{46}H^{25}N^{2}O^{6}$, HO
	Anhang: Pitoyin, Carthagin, Blanquinin, Pseudochinin.	
Basen der *Strychnos*-Arten.	17. Strychnin	= $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$
	18. Brucin	= $C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}$
	Anhang: Igasurin, Curarin.	
Basen der *Melanthaceen*.	19. Veratrin	= $C^{34}H^{24}NO^{6}$ oder $C^{30}H^{24}NO^{6}$
	20. Jervin	= $C^{60}H^{45}N^{2}O^{5}$
	21. Sabadillin	= $C^{20}H^{13}NO^{5}$ (?)
	Anhang: Colchicin.	
Basen der *Solaneen*.	22. Solanin	= $C^{84}H^{73}NO^{28}$ (?)
	23. Dulcamarin . . .	= $C^{65}H^{50}NO^{29}$
	24. Atropin	= $C^{34}H^{23}NO^{6}$
	25. Daturin	= $C^{34}H^{23}NO^{6}$ (?)
	Anhang: Strammonin, Capsicin.	
Basen der *Ranunculaceen*.	26. Aconitin	= $C^{60}H^{47}NO^{14}$
	27. Delphinin	= $C^{27}H^{19}NO^{7}$ (?)
	28. Staphysain . . .	= $C^{32}H^{33}NO^{4}$ (?)
	Anhang: Helleborin.	
Basen aus verschiedenen andern Pflanzenfamilien.	29. Piperin	= $C^{70}H^{37}N^{2}O^{10}$
	30. Berberin	= $C^{42}H^{18}NO^{9}$
	31. Menispermin . .	= $C^{18}H^{12}NO^{2}$ (?)
	32. Pelosin	= $C^{36}H^{21}NO^{6}$
	33. Bebeerin	= $C^{38}N^{21}NO^{6}$
	34. Harmalin	= $C^{26}H^{28}N^{4}O^{2}$
	35. Harmin	= $C^{26}H^{24}N^{4}O^{2}$
	36. Caffeïn, Theïn .	= $C^{16}H^{10}N^{4}O^{4}$
	37. Theobromin . .	= $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}$.

Ausser den eben aufgezählten Pflanzenbasen, von welchen wir übrigens sehr viele noch durchaus nicht genügend kennen, giebt es noch eine bedeutende Anzahl von solchen, die noch weniger bekannt sind, von denen wir oft nur den Namen wissen. Ich mache hier noch folgende namhaft:

38. **Emetin** findet sich in der Ipecacuanha-Wurzel, welche von verschiedenen *Cephaëlis*-Arten abstammt, vielleicht an Ipecacuanhasäure (s. S. 298) gebunden; es ist auch in mehreren *Viola*-Arten aufgefunden worden. Das reine Emetin ist ein weisses, geruchloses, fast geschmackloses, alkalisch reagirendes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether und Alkalien nicht lösliches, luftbeständiges, schon bei 50° schmelzendes, in höherer Temperatur sich zersetzendes Pulver; es bewirkt innerlich genossen schon in sehr kleinen Dosen heftiges Erbrechen und bildet den wirksamen Bestandtheil der Ipecacuanha- oder Brechwurzel. Es bildet mit den Säuren nicht krystallisirbare zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze.

39. **Pereirin** wird aus der Rinde eines in Brasilien wachsenden Baumes gewonnen, der dort *Pignacibo, Pao Pereira* genannt wird und wahrscheinlich in die Familie der *Apocyneen* gehört. Es erscheint als amorphes, gelblich weisses, bitter schmeckendes, in der Wärme schmelzendes, blutroth werdendes und sich endlich zersetzendes Pulver. Es reagirt deutlich alkalisch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

40. **Jamaicin** wurde von *Hüttenschmidt* in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis*, welche von *Andira inermis* abstammen soll, aufgefunden; dasselbe ist weiss und krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, giebt beim Erhitzen ammoniakalische Dämpfe, reagirt wenig alkalisch, kann mit Säuren krystallinische Salze bilden.

41. **Surinamin** wurde von *Hüttenschmidt* in der Rinde von *Geoffroya surinamensis*, welche von *Andira retusa* abstammen soll, aufgefunden. Es erscheint in sehr zarten, wolligen, weissen, microscopischen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwieriger, in Aether nicht löslich, reagirt nicht alkalisch, kann mit Säuren verbunden werden. (Ist wohl kaum eine organische Basis.)

42. **Violin** soll nach *Boullay* in dem Kraute der *Viola odorata* vorkommen; dasselbe ist pulverförmig, färbt geröthetes Lackmuspapier nicht blau, sondern grün, wirkt wie das Emetin brechenerregend. — 43. Eine ähnliche Basis soll auch in der *Chiococca racemosa* vorkommen; man hat diese **Chiococcin** genannt. — 44. In der Rinde von *Carapa guianensis* hat *Boullay* eine weisse, krystallisirbare, alkalisch reagirende, sehr bitter schmeckende, in Wasser und Weingeist ziemlich, in Aether nicht lösliche Basis, das **Carapin** aufgefunden, welches mit den Basen krystallinische Salze bildet. — 45. **Apirin** wurde in den Kernen von *Cocos lapidea* aufgefunden, ist weiss, reagirt nicht alkalisch, bildet mit den Säuren krystallinische Salze. — 46. **Buxin** wurde in der Rinde von *Buxus sempervirens* entdeckt, ist weiss, reagirt alkalisch, giebt mit den Säuren Salze, die nicht krystallisiren. — 47. **Eupatorin** findet sich in *Eupatorium cannabinum*, ist weiss, pulverförmig, schmeckt bitter, kann krystallisirbare Salze bilden. — 48. **Fagin** soll in den Früchten der Buche, *Fagus sylvatica* enthalten sein. — 49. **Hederin** soll in den Samen von *Hedera Helix* (Epheu) vorkommen. — 50. **Oxyacanthin, Berbin** soll sich in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* neben Berberin (s. dieses) finden, ist weiss, pulverförmig, von sehr bitterm Geschmacke und alkalischer Reaction. — 51. **Castin** soll in dem Samen von *Vitex Agnus Castus* enthalten sein, ist weiss, bitterschmeckend und krystallinisch. — 52. **Loliin** soll der wirksame Bestandtheil des *Lolium temulentum* sein. — 53. **Convolvulin** wurde in der frischen Wurzel von *Convolvulus Scammonia* gefunden. — 54. **Cynapin** ist die Basis von *Aethusa Cynapium*, ist krystallinisch, reagirt alkalisch. — 55. **Agrostemmin** findet sich in *Agrostemma Githago*. — 56. **Euphorbiin** findet sich in dem Harze von *Euphorbia officinarum*, ist farblos, geruchlos und schmeckt bitterlich. — 57. **Cedrin** findet sich in den Samen von *Simaba Cedron*, einer am Magdalenenstrome wachsenden Pflanze, welche gegen den Biss giftiger Schlangen mit Vortheil angewendet wird. Das Cedrin krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. — 58. **Althäin** findet sich nach den neuesten Untersuchungen von *Gross* in der Wurzel von *Althäa officinalis*; dasselbe krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern und bildet mit Essigsäure ein krystallisirbares Salz. — 59. **Lobeliin** soll sich in dem Kraute von *Lobelia inflata* finden und ist nach *Bastic's* sehr oberflächlichen Angaben eine flüchtige, ölige, farblose, durchsichtige, schwach riechende Flüssigkeit. — 60. **Arnicin.** Nach neueren, jedoch sehr flüchtigen Versuchen von *Bastic*, soll das schon bei den Bitterstoffen erwähnte Arnicin (s. S. 347), eine stark alkalisch reagirende Basis sein.

Opiumbasen.

Das Opium, diese ebenso wichtige als interessante Drogue ist der freiwillig eingetrocknete Saft, welcher aus der nicht völlig gereiften Mohnkapsel (von *Papaver*

somniferum) ausfliesst, nachdem man mit scharfen Hackenmessern oder anderen Instrumenten Einschnitte in dieselbe gemacht hat. Ein gutes Opium ist von Aussen röthlich braun, auf dem Bruche grünlich bis schwärzlich, schwach glänzend, an den Fingern etwas klebend, von eigenthümlichem, betäubendem, für viele Menschen ekelerregendem Geruche und unangenehm bitterm, scharfem, warmem Geschmack. Das Opium ist geschichtlich interessant, da *Sertürner* in demselben zuerst die erste organische Pflanzenbasis (Morphin) entdeckt hat; es ist ferner für die Chemie überhaupt von höchstem Interesse, da es einen unerschöpflichen Reichthum von eigenthümlichen Basen in sich enthält, wie aus obiger Uebersicht hervorgeht. Wir kennen jetzt 9 verschiedene Alkaloide, welche von den verschiedenen Chemikern aus dem Opium gewonnen worden sind und ausser diesen enthält das Opium noch die eigenthümliche Meconsäure (s. S. 138), das campherartige Mekonin (s. S. 509) und andere weniger wesentliche Bestandtheile. Innerlich genossen bewirkt das Opium Schwindel, Schlafsucht, trübe Augen, Erbrechen, schlaffe Muskeln u. s. w. und in grösserer Menge den Tod. Man kann nicht annehmen, dass das Opium diese Wirkungen nur einem seiner Hauptbestandtheile, nur dem Morphin verdanke, da letzteres, rein ausgeschieden, wieder anders wirkt.

1. Morphin, Morphium = $C^{34}H^{19}NO^{6}$.

Aequivalent = 285.

Vorkommen und Darstellung: Das Morphin ist bis jetzt nur im Opium zu 2—11 Procent und in den andern Theilen der Mohnpflanze, doch nur in viel geringerer Menge aufgefunden worden. Zu seiner Darstellung hat man viele verschiedene Methoden empfohlen. Eine der vorzüglichsten ist die von *Robertson* und *Gregory*, nach welcher man das Opium erschöpfend mit Wasser auszieht, den erhaltenen wässerigen Auszug mit Chlorcalcium versetzt, wodurch meconsaure Kalkerde (s. S. 138) ausgefällt wird; die von dieser getrennte Flüssigkeit wird mehrmals eingedampft und giebt hierbei Krystalle von Chlorwasserstoff-Morphin und Chlorwasserstoff-Codeïn; diese werden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst, wieder in Wasser gelöst, durch Umkrystallisiren gereinigt, wieder gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das Morphin gefällt. Der Niederschlag wird endlich in kochendem Alkohol gelöst und durch Verdampfen der Lösung krystallisirtes Morphin erhalten. Oder man digerirt nach *Wittstock* 1 Thl. Opium mit 8 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Salzsäure mehrmals, vereinigt die erhaltenen Auszüge und löst 4 Thle. Kochsalz darin, wodurch nach mehreren Stunden ein brauner, käsiger, das Narcotin enthaltender Niederschlag entsteht, von welchem man die Flüssigkeit, nachdem sie sich geklärt hat, abgiesst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Der erhaltene Niederschlag von Morphin wird filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, wieder filtrirt und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lö-

sung zur Krystallisation verdampft, die erhaltenen Krystalle in Wasser gelöst, aus der Lösung das Morphin durch Ammoniak gefällt, filtrirt, getrocknet und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten. Oder man fällt den wässerigen Opiumauszug durch Ammoniak, wäscht den Niederschlag, der grösstentheils aus Morphin und Narcotin besteht, mit Wasser aus und behandelt ihn, nachdem er sorgfältig getrocknet worden, mit Aether, welcher nur das Narcotin aufnimmt, das unreine Morphin zurücklässt. Dieses wird in Salzsäure gelöst und aus der Chlorwasserstoff-Verbindung nach obigen Methoden rein abgeschieden (vergl. auch die Darstellung der übrigen Opiumbasen).

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das reine Morphium krystallisirt gewöhnlich aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, farblosen, glasglänzenden, geruchlosen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung oder in quadratischen Octaëdern und enthält dann 2 Aeq. Krystallwasser, ist = $C^{34}H^{19}NO^6 + 2$ aq. Wird es aus seinen Verbindungen durch Ammoniak gefällt, so scheidet es sich in weissen, käsigen Flocken aus, die bald zu einem feinen Krystallmehl zusammensinken; es dreht die Polarisationsebene nach links, schmeckt, wenn man es längere Zeit auf der Zunge behält, intensiv und anhaltend bitter, wirkt innerlich genossen narcotisch, braucht zu seiner Lösung 1000 Thle. kaltes, 400 Thle. siedendes Wasser; 40 Thle. kalten, 30 Thle. kochenden Alkohol von 0,83 spec. Gew. und 117 Thle. Ammoniak von 0,97 spec. Gew. Auch in Kali und Natron, fetten und flüchtigen Oelen und geschmolzenem Campher ist es löslich; mit Kalihydrat bildet es ebenfalls eine lösliche Verbindung, aus welcher es durch Zusatz von Salmiak wieder ausgefällt wird; in Aether ist es dagegen unauflöslich. Seine Lösungen in Alkohol und Oelen reagiren deutlich alkalisch und schmecken stark bitter.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Morphin erhitzt, so verliert es bei 130° zuerst sein Krystallwasser, wird weiss und undurchsichtig, schmilzt in höherer Temperatur ohne Zersetzung zu einer gelben, öligen, beim Erkalten eine weisse Krystallmasse bildenden Flüssigkeit und bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak und brenzlichen Oelen und Hinterlassung von Kohle. In offener Luft erhitzt entwickelt es einen eigenthümlichen harzigen Geruch, fängt an zu rauchen, entzündet sich und verbrennt mit lebhaft rother stark russender Flamme unter Hinterlassung einer schwammigen, ziemlich leicht verbrennlichen Kohle. — Erhitzt man nach *Th. Werthheim* Morphin

mit überschüssigem Kalihydrat auf 200°, so entwickelt sich Methylamin (s. S. 562). — Vertheilt man Morphin in Wasser und leitet Chlorgas zu, so färbt sich die Mischung erst orangegelb; dann entsteht eine blutrothe Lösung, die beim Zuleiten von mehr Chlor wieder gelb wird, wobei ein gelber, in Alkohol theilweise löslicher Körper niederfällt. — Auch Jod wirkt zersetzend auf das Morphin ein. Reibt man gleiche Theile beider Körper zusammen, so bildet sich eine braunrothe nach Jod riechende Masse. — Uebergiesst man Morphin mit concentrirter Salpetersäure, so färbt es sich erst schön orangegelb, dann gelb und wird zuletzt in Oxalsäure umgewandelt. Uebergiesst man Morphin mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure im Ueberschusse und erhitzt auf 150—160°, so bildet sich ein brauner Körper, aus welchem Wasser das sogenannte **Sulfomorphid** $= C^{34}H^{18}NO^{5}, SO^{3}$ auszieht. Dieses ist weiss, amorph, in Salzsäure und Schwefelsäure leicht, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether nicht löslich. Wird seine wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so färbt sie sich smaragdgrün. — Löst man Morphin in Schwefelsäure und setzt Salpetersäure zu, so erhält man eine schwarzgrüne Flüssigkeit. — Kocht man Morphin mit Schwefelsäure und Braunstein, so färbt es sich braun und es bildet sich eine bitter schmeckende, schwach sauer reagirende, dunkelbraune, jedoch nicht näher untersuchte Substanz, das sogenannte **Morphetin**. — Versetzt man eine Auflösung von Morphin mit Jodsäure, so wird augenblicklich Jod ausgeschieden. Uebergiesst man nach *How* fein pulveriges Morphin mit absolutem Alkohol, fügt Jodäthyl zu und hält die Mischung 6 Stunden lang in einer verschlossenen Glasröhre in siedendes Wasser, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches in heissem Wasser gelöst wird und daraus in feinen Nadeln krystallisirt. Dieses ist die Jodwasserstoffverbindung einer neuen Basis, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff des Morphins durch 1 Aeq. Aethyl substituirt worden ist; es ist **Jodwasserstoff-Aethylmorphin** $= C^{34}H^{18}(C^{4}H^{5}), NO^{6} + HJ$. Wird dieses Salz in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man, indem sich Jodsilber ausscheidet, eine rothbraune, stark alkalisch reagirende, schwefelsaures Kupferoxyd grün, Bleizucker weiss, Silberoxydsalze schwarz, chromsaures Kali gelb fällende, auch mit Chlorplatin ($PtCl^{2}$) einen schweren gelben Niederschlag erzeugende Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine dunkel gefärbte, halbdurchsichtige, feste, in siedendem 90procentigem Alkohol lösliche Masse, das **Aethylmorphinhydrat** $= C^{34}H^{18}(C^{4}H^{5}), NO^{6} + HO$ zurücklässt. Eine ganz analoge Umwandlung tritt ein, wenn man das Morphin auf gleiche Weise mit Jodmethyl behandelt; es entsteht **Jodwasserstoff-Methylmorphin** $= C^{34}H^{18}(C^{2}H^{3}), NO^{6} + HJ$, welches dem Jodwasserstoff-Aethylmorphin zum Verwechseln ähnlich ist. Dagegen konnte durch Einwirkung von Jodamyl auf Morphin keine solche Zersetzung beobachtet werden. Weitere Wasserstoffäquivalente lassen sich dagegen aus dem Morphin nicht durch Radicale ersetzen, woraus hervorgeht, dass das Morphin eine Imidbasis (vergl. S. 768) sein muss.

Verbindungen: Das Morphin ist eine sehr starke Basis;

es vereinigt sich gleich dem Ammoniak mit Sauerstoffsäuren nur unter Vermittlung von 1 Aeq. Constitutionswasser und bildet meistens in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche, krystallinische, bitter schmeckende, narcotisch wirkende Salze, welche leicht durch Sättigen der verschiedenen Säuren mit Morphin dargestellt werden können. Es vereinigt sich ferner mit vielen Chloriden ohne Aufnahme von Constitutionswasser, ebenso mit Bromiden und Jodiden.

Morphin mit Sauerstoffsäuren:

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Morphin in zwei Verhältnissen zu dem **neutralen schwefelsauren Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}$, $\widehat{HO}, SO^{3}$, welches mit 5 Aeq. Krystallwasser in feinen, sehr zarten, seidenglänzenden, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln krystallisirt und zu dem **sauren schwefelsauren Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}$, $\widehat{HO}, SO^{3} + HOSO^{3}$, welches ebenfalls in Krystallen erhalten werden kann. — Löst man Morphin in sehr verdünnter Salpetersäure, so erhält man beim Verdampfen sternförmige Gruppen von **salpetersaurem Morphin; phosphorsaures** und **arsensaures Morphin** sind ebenfalls krystallinisch und erscheinen meistens in strahligen Krystallen; **überchlorsaures Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}, \widehat{HO}, ClO^{7} + 4$ aq. krystallisirt in seidenglänzenden, büschelförmig verwachsenen, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen, bei 150° schmelzenden Nadeln; **essigsaures Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}, \widehat{HO}, C^{4}H^{3}O^{3}$ ist krystallinisch, zersetzt sich sehr leicht beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung; es eignet sich daher zur Darstellung als medicinisches Präparat viel weniger gut als das leichter krystallisirbare, beständige, schwefelsaure Morphin; **neutrales weinsaures Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}, \widehat{HO}, C^{4}H^{2}O^{5} + 3$ aq. krystallisirt in warzenförmigen Krystallgruppen, die bei 20° verwittern, ihr ganzes Krystallwasser aber erst bei 130° verlieren. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und seine Lösung wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt. Wird es auf 130—140° erwärmt, so zeigt es noch eine Stunde nach der Abkühlung fortdauernde electrische Polarität, sofern kleine Körnchen des zu einem weissen Mehle zerfallenen Salzes allmälig zollweit herausgeschleudert werden; **saures weinsaures Morphin** = $C^{34}H^{19}NO^{6}, \widehat{HO} (\widehat{HO}\, C^{8}H^{4}O^{10}) + $ aq. krystallisirt leicht in 2—3 Linien langen, büschelförmig neben einander stehenden, platten, rectangulären Prismen; **harnsaures Morphin** bildet kurze, concentrisch gruppirte, bräunliche Prismen, welche sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen; **hippursaures Morphin** bildet eine feste, amorphe, durchsichtige Masse; **cyanursaures Morphin** erscheint in farblosen, schmalen, langen, concentrisch gruppirten Prismen, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen.

Morphin mit Chloriden, Jodiden u. s. w.:

Morphin-Chlorwasserstoff = $C^{34}H^{19}NO^{6}, HCl$ krystallisirt in weissen, zarten, federförmigen Haaren oder kleinen Prismen, löst sich in 16—20 Thln. Wasser auf, ist dagegen in salzsäurehaltigem

Wasser fast unlöslich, welches Verhalten leicht zur Reinigung des Morphins benutzt werden kann; man löst das unreine Morphin in wenig heisser Salzsäure, setzt mehr heisse Salzsäure zu, wodurch die reine Verbindung sogleich krystallinisch gefällt wird, während die Verunreinigungen in der Lösung bleiben. Der Morphin-Chlorwasserstoff enthält im krystallisirten Zustande mehrere Aeq. Krystallwasser, er ist auch in Alkohol leicht auflöslich. Versetzt man seine Auflösung mit einer Platinchloridlösung, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag $= C^{34}H^{19}NO^{6},HCl + PtCl^{2}$. Versetzt man seine Auflösung mit einer Sublimatlösung (Hg,Cl), so erhält man einen reichlichen krystallinischen Niederschlag von **Chlorquecksilber-Morphinchlorwasserstoff** $= C^{34}H^{19}NO^{6},HCl + 4HgCl$. Dieses ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer, in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich. — **Morphin-Jodwasserstoff** $= C^{34}H^{19}NO^{6},HJ$ bildet glänzende, vierseitige Säulchen. — **Morphin-Fluorwasserstoff** krystallisirt in farblosen, zolllangen, vierseitigen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether unlöslichen Prismen.

2. Codeïn $= C^{36}H^{21}NO^{6}$.

Aequivalent = 299.

Vorkommen und Darstellung: Auch das Codeïn ist nur im Opium und vielleicht in andern Theilen der Mohnpflanze enthalten. Zu seiner Darstellung bereitet man sich nach *Anderson* am besten einen salzsauren Auszug des Opiums, fällt diesen, nachdem man am besten durch Zusatz von Chlorcalcium die Meconsäure vorher ausgeschieden hat, mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag (Morphium und Narcotin) ab und dampft die durchgelaufene Flüssigkeit zur Krystallisation ein, wobei sich Codeïn-Chlorwasserstoff, welches aber stets noch Morphin enthält, ausscheidet; dasselbe wird durch Auspressen zwischen Löschpapier möglichst von der salmiakhaltigen Mutterlauge befreit, in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger concentrirter Kalilauge versetzt, wodurch das Codeïn zum Theil sogleich als eine ölige, nach und nach erhärtende Masse gefällt wird, während ein anderer Theil beim Erkalten und beim weiteren Verdampfen der alkalischen Flüssigkeit herauskrystallisirt; die letzten Krystalle, welche sich ausscheiden, sind jedoch Morphin. Das auf diese Weise erhaltene unreine Codeïn wird wieder in Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch wenig überschüssiges Kali gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet und endlich aus wasserhaltigem aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt, um jede Spur von Morphin zu beseitigen.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Codeïn krystallisirt aus der wässerigen oder wasserhaltigen Aetherlösung mit 2 Aeq. Wasser = $C^{36}H^{21}NO^{6} + 2$ aq. oft in bedeutend grossen, mannigfache Abweichungen zeigenden Krystallen des rhombischen Systems, es ist farblos und lebhaft glänzend, lenkt in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene sehr stark nach links, ist geruch- und fast geschmacklos, soll innerlich genossen ähnlich wie das Morphin wirken, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und selbst in Kalilauge etwas auflöslich. 100 Thle. Wasser nehmen bei 15° 12 Thle., bei 100° 50 Thle. Codeïn auf. Kocht man Wasser mit mehr Codeïn als es aufzulösen vermag, so schmilzt der Ueberschuss des letzteren zu einer öligen Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden des Gefässes sammelt. Alkohol und Aether lösen das Codeïn in grosser Menge. 1 Thl. Codeïn braucht dagegen etwa 68 Thle. Ammoniak zur Lösung. Das Codeïn fällt die meisten Metalloxydsalze (Blei, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickelsalze u. s. w.) aus ihren Auflösungen, es wird aus den Lösungen seiner Salze durch Kalilauge nur unvollständig, durch Ammoniak erst nach längerem Stehen in kleinen durchsichtigen Krystallen ausgefällt. Es reagirt alkalisch. (Seine Reactionen vergl. unten im analytischen Anhange.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Codeïn erhitzt, so verliert es bei 120° erst sein Krystallwasser, schmilzt bei 150°, erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei stärkerer Hitze schleicht es in öligen Streifen auf die kälteren Theile des Apparates. Wird es auf einem Platinbleche erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Erhitzt man Codeïn im Oelbade mit 4—5 Thln. Kali oder Natronkalk auf 120—175°, so entweichen Ammoniak, Methylamin (s. S. 562) und Propylamin (s. S. 616). — Behandelt man Codeïn in wässeriger Auflösung mit Chlor, so erhält man eine tiefbraune, fast schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak eine amorphe, harzartige Basis gefällt wird, welche leichter erhalten wird, wenn man zu einer auf 60—70° erwärmten Auflösung von Codeïn in überschüssiger verdünnter Salzsäure nach und nach chlorsaures Kali zusetzt, bis in der Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, worauf man mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Er ist **Chlorcodeïn** = $C^{36}H^{20}Cl, NO^{6}$, ein krystallinisches, gelblich gefärbtes, mit Säuren verbindbares Pulver, welches gewöhnlich 3 Aeq. Krystallwasser enthält. — In Bromwasser löst sich fein gepulvertes Codeïn nach und nach mit eigenthümlicher rother Färbung und aus der Lösung fällt Ammoniak unreines **Bromcodeïn** = $C^{36}H^{20}Br, NO^{6}$ aus; dieses wird durch

nochmaliges Lösen in Salzsäure, Fällen durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten; es ist wie das reine Codeïn eine Basis, nur dass 1 Aeq. Wasserstoff des Codeïns durch 1 Aeq. Brom substituirt ist; es ist weiss, krystallinisch, enthält gewöhnlich 3 Aeq. Krystallwasser, bildet mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff strahlig krystallinische in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche durch Chlorplatin ($PtCl^2$) mit gelber Farbe niedergeschlagen werden. Das **Bromcodeïn-Bromwasserstoff** ist $= C^{36}H^{20}Br,NO^6,HBr + 2aq$. — Behandelt man das Codeïn längere Zeit mit überschüssigem Bromwasser, so bildet sich Tribromcodeïn-Bromwasserstoff, welches sich als hellgelbes Pulver abscheidet; dieses wird in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, wobei sich das reine **Tribromcodeïn** $= C^{36}H^{18}Br^3,NO^6$ als graues, amorphes, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliches Pulver ausscheidet; es ist nur noch eine sehr schwache Basis. — Löst man gleiche Gewichtsmengen von Jod und Codeïn in der kleinsten Menge Alkohol und lässt stehen, so scheiden sich kleine, im durchfallenden Lichte schön rubinrothe, im reflectirten Licht tief violett gefärbte, stark diamant-, fast metallisch glänzende, prachtvolle Krystalle von **Codeïntrijodid** $= C^{36}H^{21}NO^6 + J^3$ aus. Dieses schöne Salz ist in Wasser und Aether nicht, in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich; seine Krystalle gehören nach *Haidinger* dem triklinoëdrischen Systeme an. — Leitet man Cyangas in eine gesättigte Auflösung von Codeïn in Alkohol, so wird dasselbe lebhaft absorbirt; es entsteht erst eine gelbe, später eine braune nach Blausäure riechende Flüssigkeit, aus welcher sich bei anhaltendem Einleiten von Cyangas kleine, glänzende, sechsseitige, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen von **Codeïnbicyanid** $= C^{36}H^{21}NO^6 + 2C^2N$ ausscheiden. Diese sind wahrscheinlich **Cyancodeïn-Cyanwasserstoff** $= C^{36}H^{20}(C^2N), NO^6 + H, C^2N$; sie sind leicht zersetzbar. Erwärmt man eine Auflösung von Codeïn in überschüssiger, mässig concentrirter Schwefelsäure einige Zeit, so erhält man eine dunkle Flüssigkeit, aus welcher durch kohlensaures Natron sogenanntes **amorphes Codeïn** als graugrünes, amorphes, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliches, mit den Säuren amorphe Salze bildendes, bei 100° zu einer harzartigen Masse schmelzendes Pulver gefällt wird. Lässt man die Schwefelsäure noch länger auf das Codeïn einwirken, so entsteht eine dunkelgrüne schwefelhaltige Verbindung. — Behandelt man Codeïn mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich eine gelbe, harzartige, in Alkohol mit rother Farbe lösliche, nicht näher untersuchte Säure, welche beim Kochen mit verdünnter Kalilösung Methylamin entwickelt. — Erwärmt man fein gepulvertes Codeïn mit Salpetersäure von 1,06 spec. Gew., doch nicht bis zum Sieden, so lange, bis durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, fällt dann mit Ammoniak, so scheidet sich **Nitrocodeïn** $= C^{36}H^{20}(NO^4)NO^6$ in silberglänzenden, schwach gelblichen Blättchen aus; dieses ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, bildet mit den Säuren krystallisirbare neutrale Salze, die den Salzen des reinen Codeïns analog sind. Seine Verbindung mit Chlorwasserstoff ist nicht krystallisirbar. Durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird das Nitro-

codeïn in eine neue noch nicht analysirte Basis übergeführt. — Versetzt man eine Auflösung des reinen Codeïns in Schwefelsäure mit Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit erst grün, später violettgrün. — Durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali wird das Codeïn dunkelgrün gefärbt.

Behandelt man nach *How* eine alkoholische Lösung von Codeïn in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Stunden lang bei 100° mit Jodäthyl, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das sich leicht in Wasser löst und aus der wässerigen Lösung in weissen seidenglänzenden Nadeln herauskrystallisirt. Dieses ist **Jodwasserstoff-Aethylcodeïn** $= C^{36}H^{20}(C^4H^5),NO^6 + HJ$; es wird durch Silberoxyd in analoger Weise zersetzt wie das Jodwasserstoff-Aethylmorphin. Auch vom Codeïn lässt sich kein weiteres Wasserstoffäquivalent substituiren (vergl. bei Morphin S. 794) und es muss daher das Codeïn ebenfalls eine Imidbasis (s. S. 768) sein.

Verbindungen: Als starke Basis vermag das Codeïn die verschiedenen Säuren zu sättigen und bildet mit denselben meist in Wasser lösliche, bitter schmeckende, ganz neutrale, krystallisirbare Salze. Seine Verbindungen mit den Sauerstoffsäuren enthalten stets 1 Aeq. Constitutionswasser (vergl. Morphin, S. 792).

Codeïn mit Sauerstoffsäuren:

Schwefelsaures Codeïn $= C^{36}H^{21}NO^6,\widehat{HO},SO^3 + 5$ aq. krystallisirt in strahlig gruppirten langen Nadeln oder bei freiwilligem Verdampfen in flachen vierseitigen Prismen; es braucht zu seiner Lösung 30 Thle. kaltes, weniger heisses Wasser. — **Salpetersaures Codeïn** $= C^{36}H^{21}NO^6,\widehat{HO},NO^5$ entsteht bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. zu Codeïn, so dass die Säure nicht im Ueberschusse ist; es bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche, prismatische Krystalle. — **Phosphorsaures Codeïn** $= C^{36}H^{21}NO^6,\widehat{HO},2HO + PO^5 + 3$ aq. wird aus einer concentrirten Auflösung von Codeïn in Phosphorsäure durch Zusatz von Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt. — **Ueberchlorsaures Codeïn** $= C^{36}H^{21}NO^6,\widehat{HO},ClO^7$ bildet in Wasser sehr leicht lösliche Krystallnadeln, explodirt beim Erhitzen. — **Oxalsaures Codeïn** $= C^{36}H^{21}NO^6,\widehat{HO},C^2O^3 + 3$ aq. krystallisirt in kurzen, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslichen Prismen. — **Chromsaures Codeïn** krystallisirt in gelben Nadeln.

Codeïn mit Chloriden, Jodiden u. s. w.:

Codeïn-Chlorwasserstoff $= C^{36}H^{21}NO^6,HCl + 4$ aq. krystallisirt sehr leicht in kurzen, sternförmig gruppirten, in kaltem und noch viel leichter in heissem Wasser löslichen, erst bei 121° alles Krystallwasser verlierenden und dann eine alkalische Reaction annehmenden (indem auch etwas Chlorwasserstoff entweicht) Nadeln, welche unter dem Microscope als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erscheinen; wird seine Lösung mit Chlorplatin ($PtCl^2$) versetzt, so entsteht ein blassgelber pulveriger Niederschlag, welcher allmälig dunkler und krystallinisch wird und

sich in heissem Wasser nur unter theilweiser Zersetzung etwas auflöst. Dieser Niederschlag ist **Chlorplatin-Codeïnchlorwasserstoff** $= C^{36}H^{21}NO^{6}, HCl + PtCl^{2} + 4$ aq. — Auch mit Chlorquecksilber bildet das Codeïn-Chlorwasserstoff eine in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche krystallinische Verbindung; ebenso mit Palladiummonochlorid. — **Codeïn-Jodwasserstoff** $= C^{36}H^{21}NO^{6}, HJ + 2$ aq. krystallisirt in langen, dünnen, in kaltem Wasser schwierig, in heissem leicht löslichen Nadeln. — **Codeïn-Schwefelcyanwasserstoff** $= C^{36}H^{21}NO^{6}, HS, C^{2}NS +$ aq. bildet strahlige Nadeln.

3. Thebaïn, Paramorphin $= C^{38}H^{21}NO^{6}$.

Auch das Thebaïn ist bis jetzt nur im Opium aufgefunden worden; in der neuesten Zeit ist dasselbe von *Anderson* etwas näher untersucht worden. Derselbe stellte es aus dem theerartigen dicken Rückstande dar, welcher übrig bleibt, wenn man aus einem wässerigen Opiumauszuge durch Chlorcalcium zuerst die Meconsäure abscheidet und aus der filtrirten Flüssigkeit dann durch Verdampfen das Morphin- und Codeïn-Chlorwasserstoff herauskrystallisiren lässt. Der dunkle, schwarze, dicke Rückstand wird zur Darstellung des Thebaïns wieder mit Wasser verdünnt, die erhaltene Lösung durch ein Tuch colirt und mit Ammoniak versetzt, wodurch viel Harz, Narcotin und wenig Thebaïn gefällt werden, während Narceïn (s. dieses) in der Lösung bleibt. Der Niederschlag wird auf einem Tuchfilter gesammelt, gut ausgepresst und so lange unter Wasser geknetet, bis letzteres sich nicht mehr dunkel färbt; dann kocht man ihn mit rectificirtem Alkohol, filtrirt heiss und lässt erkalten, wobei sich unreines Narcotin absetzt (s. dieses). Von der vom herauskrystallisirten Narcotin getrennten Mutterlauge wird dann der Alkohol abdestillirt, wobei ein dunkler amorpher Rückstand bleibt, welcher aus mit Harz und Narcotin verunreinigtem Thebaïn besteht. Dieser wird in heisser verdünnter Essigsäure gelöst, die erhaltene Lösung bis zur schwach alkalischen Reaction mit basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) versetzt, wodurch alles Narcotin und Harz gefällt werden, während nur das Thebaïn in der Lösung bleibt. Die von dem Niederschlag getrennte Lösung wird nun zuerst zur Entfernung des Bleioxydes mit Schwefelsäure versetzt, das gefällte schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und aus der Lösung endlich durch Ammoniak das Thebaïn niedergeschlagen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol gelöst, durch

Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten der Lösung das reine Thebaïn gewonnen.

Das Thebaïn krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in silberglänzenden, farblosen, quadratischen Tafeln, es wird durch Reiben stark negativ electrisch, ist geruchlos, besitzt einen scharfen, beinahe metallischen, würgenden Geschmack und soll innerlich genossen giftig wirken, es ist in Alkohol und Aether sehr leicht, dagegen in Wasser, Kali und Ammoniak nicht auflöslich.

Das Thebaïn wird beim Erhitzen zerstört, indem es vorher schmilzt. Mit Salpetersäure entwickelt es viele rothe Dämpfe und bildet eine gelbe Lösung, die beim Kochen mit Kali eine flüchtige Basis entwickelt. — Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief roth. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure löst es ebenfalls erst mit dunkelrother Farbe auf, doch geht dann die Färbung bald in gelb über. — Trockenes Chlorwasserstoffgas zerstört das Thebaïn und scheidet unter Bildung von Salmiak einen harzähnlichen Körper aus, der keine basischen Eigenschaften besitzt.

Das Thebaïn reagirt alkalisch und kann sowohl mit Sauerstoffsäuren als mit Chloriden u. s. w. Verbindungen bilden, die aber noch nicht sehr erforscht sind. Das **schwefelsaure Thebaïn** fällt theils krystallinisch, theils harzartig nieder, wenn man eine ätherische Lösung des Thebaïns mit Schwefelsäure versetzt. — Das **Thebaïn-Chlorwasserstoff** $= C^{38}H^{21}NO^{6}, HCl + 2\,aq.$ scheidet sich in feinen rhombischen Krystallen aus, wenn man die mit wenig starkem Alkohol vermischte Basis mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffgas sättigt; es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag von **Chlorplatin-Thebaïnchlorwasserstoff** $= C^{38}H^{21}NO^{6}, HCl + PtCl^{2} + 2\,aq.$ — Mit Chlorquecksilber ($HgCl$) giebt das Thebaïn-Chlorwasserstoff in seiner wässerigen Lösung einen weissen, mit Goldtrichlorid ($AuCl^{3}$) einen orangegelben Niederschlag. — Das Thebaïn giebt mit Weinsäure eine klare Auflösung, in welcher auf Zusatz von überschüssigem zweifach kohlensaurem Natron, ein dicker weisser Niederschlag entsteht.

3. Papaverin $= C^{40}H^{21}NO^{8}$.

Aequivalent = 339.

Das Papaverin wurde vor mehreren Jahren von *G. Merck* in den bei der Morphinbereitung bleibenden Rückständen entdeckt. Zu seiner Darstellung dient die braune harzige Masse, die man erhält, wenn das aus einem wässerigen Opiumauszug mit Natron gefällte rohe Morphin mit Weingeist

behandelt, der braune Auszug verdampft, der Rückstand mit verdünnter Säure digerirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt wird. Vermischt man dann die salzsaure Lösung dieses Harzes mit essigsaurem Kali, so fällt ein dunkler harziger Körper nieder, der mit kochendem Wasser gewaschen und dann mit kochendem Aether behandelt wird, in welchem letzteren sich das Papaverin auflöst.

Das Papaverin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in verworrenen, kleinen, weissen Spiessen; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in der Kälte schwer, in der Siedhitze leichter löslich. Seine Lösung reagirt alkalisch. Innerlich genossen soll es nicht giftig wirken.

Wird das Papaverin mit mässig concentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt es sich in eine gelbe krystallinische Masse. — Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich tief blau. — Beim Behandeln mit Schwefelsäure und Braunstein scheiden sich braune, in viel Wasser lösliche Flocken aus, welche nach dem Trocknen eine braune seidenglänzende Masse bilden. — In verdünnter Salzsäure löst sich das Papaverin leicht auf, wird aber viel Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich ein Theil des gebildeten **Papaverin-Chlorwasserstoffes** = $C^{40}H^{21}NO^{8}, HCl$ in ölartigen, bei längerem Stehen erstarrenden Tropfen aus; ein anderer Theil krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Die Lösung dieser Verbindung giebt mit Chlorplatin einen gelben Niederschlag = $C^{40}H^{21}NO^{8}, HCl + PtCl^{2}$. — Auch die Sauerstoffsäuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., vereinigen sich mit dem Papaverin zu krystallinischen, in Wasser meist schwer löslichen Salzen. — Es wäre wünschenswerth, dass über diese noch ziemlich problematische Basis bestimmtere Angaben erfolgen würden.

5. Narcotin, Opian, Derosne'sches Salz.

Nach den neuesten Untersuchungen von *Werthheim* und *Hinterberger* scheint in den verschiedenen Opiumsorten nicht immer ein und dasselbe Narcotin vorzukommen. Diese beiden Chemiker haben nämlich dargethan, dass unter diesem Namen bis jetzt vier verschiedene Basen existiren, welche aber in ihrer Zusammensetzung und Constitution eine höchst merkwürdige Analogie zeigen, indem sie sich nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt von $C^{2}H^{2}$ von einander unterscheiden. Wir kennen nämlich das:

1. Einfachste Narcotin = $C^{42}H^{21}NO^{14}$
2. Methyl-Narcotin . . . = $C^{44}H^{23}NO^{14}$
3. Aethyl-Narcotin . . . = $C^{46}H^{25}NO^{14}$
4. Propyl-Narcotin . . . = $C^{48}H^{27}NO^{14}$.

Das Methyl-Narcotin entwickelt, wenn es mit Kalihydrat auf 200° erwärmt wird, Methylamingas (s. S. 562); das Aethyl-Narcotin giebt bei derselben Behandlung Aethylamin (s. S. 605); das Propyl-Narcotin giebt Propylamin (s. S. 616). Das einfachste Narcotin = $C^{42}H^{21}NO^{14}$ ist erst vor drei Jahren von *Hinterberger* aufgefunden worden. Dieser bezog es als Narcotin aus der Fabrik von *Morson* in London in farblosen, halbzolllangen, mit glatten glänzenden Flächen versehenen Prismen von der Dicke eines Rabenfederkieles. Die Verbindung desselben mit Chlorwasserstoff wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Chlorquecksilber gefällt und es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von **Chlorquecksilber-Narco-**

tinchlorwasserstoff = $C^{42}H^{21}NO^{14}, HCl + HgCl$. — [Gewöhnlich scheint in dem Opium das Aethyl-Narcotin vorzukommen, wenigstens ist dieses das von Anfang an bekannte, womit z. B. *Wöhler* und *Blyth* und in der neuesten Zeit auch *Anderson* ihre Untersuchungen angestellt haben. Die nachstehenden Angaben beziehen sich daher fast ausschliesslich nur auf das

Aethyl-Narcotin = $C^{46}H^{25}NO^{14}$.

Aequivalent = 427.

Darstellung: Wie das Narcotin aus den dicken theerartigen Rückstande, der nach der Ausscheidung des Chlorwasserstoff-Morphins und Codeïns übrig bleibt, nach *Anderson* im unreinen Zustande abgeschieden wird, wurde schon bei der Darstellung des Thebaïns (s. S. 800) mitgetheilt. Das unreine Narcotin wird gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen, ausgepresst, mit concentrirter Kalilauge zu einem Teige zerrieben und einige Zeit stehen gelassen. Hierauf wird Wasser zugesetzt, das sich absetzende nun weniger gefärbte Narcotin mit Wasser abgewaschen und zur völligen Reinigung mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Direct aus dem Opium erhält man das Narcotin am besten, wenn man das Opium mit verdünnter Salzsäure erschöpft (Wasser entzieht dem Opium nur wenig Narcotin, hinterlässt das meiste in den im Wasser unlöslichen Rückständen), den sauren Auszug mit Kochsalz versetzt, den hierdurch entstandenen braunen käsigen Niederschlag von Narcotin-Chlorwasserstoff von der Flüssigkeit trennt, in reinem Wasser auflöst und aus dieser Lösung das Narcotin durch Kalilauge fällt. Der Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Narcotin krystallisirt aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung in grossen, farblosen, glänzenden, geraden, rhombischen Prismen oder bei rascher Verdunstung in perlmutterglänzenden Schüppchen. Aus seinen Lösungen durch Alkalien gefällt, erscheint es in weissen leichten Flocken, die zu einem leichten Pulver eintrocknen; es ist vollkommen geruch- und geschmacklos, seine alkoholische Lösung schmeckt bitter. Innerlich genossen wirkt es nach den einen Chemikern nicht, nach andern sehr giftig. Es ist selbst in kochendem Wasser ganz unlöslich; dagegen lösen 100 Thle. 85procentiger Alkohol 5 Thle. davon in der Siedhitze auf und lassen beim Erkalten wieder 4 Thle. herauskrystallisiren; 100 Thle. kochender Aether nehmen 2,1 Thle. auf und lassen beim Erkalten

wieder 1,35 Thle. herauskrystallisiren. Wässerige Alkalien und Kalkwasser lösen keine Spur davon auf; fette und flüchtige Oele nehmen es dagegen in grosser Menge in sich auf. Die Lösungen des Narcotins reagiren nicht alkalisch.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Narcotin erhitzt, so schmilzt es bei 170° und erstarrt unter einem Gewichtsverlust von 3 Procent bei 130° zu einer durchsichtigen, rissigen, wenig krystallinischen Masse. Lässt man das geschmolzene Narcotin langsam erkalten, so zeigen sich anfangs auf der Oberfläche kleine Krystallpunkte, die sich allmälig vergrössern und vollkommen isolirte, strahlig krystallinische Halbkugeln bilden. In einer Platinschale auf dem Oelbade nur wenig über 170° erhitzt, färbt es sich zuletzt tief rothgelb, bläht sich dann bei 220° plötzlich stark auf und entwickelt sehr viel fast reines Ammoniakgas (?). Der Rückstand erstarrt zu einer blasigen Masse, die gerieben ein braunes Pulver darstellt und ein Gemenge zweier neuer Körper ist. Der eine dieser Körper, die sogenannte **Humopinsäure** = $C^{48}H^{23}O^{17}$ bleibt beim Digeriren des blasigen Rückstandes mit Salzsäure zurück. Diese ist dunkelbraun, amorph, schmilzt beim Erhitzen, brennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser und Säuren ganz unlöslich, löst sich in Weingeist mit tief gelbrother, in Alkalien mit safrangelber Farbe, wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt; der andere Körper, der sich bei der Erhitzung des Narcotins bildet, ist eine in Wasser lösliche organische Basis. — Kocht man Narcotin mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit bei 200°, so löst es sich allmälig zu einer neutralen, rothgelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf, doch sind die Producte dieser Umwandlung noch nicht isolirt worden.

Lässt man Chlorgas auf Narcotin einwirken, so färbt sich letzteres unter Entwicklung von Chlorwasserstoff gelb; die gelbe Masse quillt in Wasser auf und löst sich dann zum Theil mit gelber Farbe. Beim Verdunsten der Lösung wird die Farbe dunkler und es bleibt endlich ein schwarzgrüner, in Wasser löslicher Körper zurück, der nicht näher untersucht wurde. Leitet man Chlorgas durch in Wasser zertheiltes Narcotin, so wird es erst fleischroth, löst sich dann mit dunkelrother Farbe und bei längerem Zuleiten von Chlor scheidet sich ein brauner Körper aus, während die Flüssigkeit grünlich wird. Sammelt man den braunen Niederschlag, so wird er beim Auswaschen ebenfalls grün und giebt ein saures Waschwasser. Versetzt man die grünliche Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt eine harzige, schön grün gefärbte Substanz nieder. Alle diese Producte sind nicht näher untersucht.

Erwärmt man das Narcotin nach *Anderson* mit concentrirter Salpetersäure, so bilden sich unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure nur harzartige, amorphe, rothe oder orangegelbe Producte, welche beim Erhitzen mit Kalilauge flüchtige Basen (Methylamin u. s. w.) entwickeln. Erwärmt man aber 600 Gran Narcotin mit $2\frac{1}{2}$ Unzen Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., die mit dem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, im Wasserbade auf 49°, so schmilzt es erst zu einer gelblichen Masse und

löst sich nach und nach ohne Entwicklung rother Dämpfe auf. Ist die Lösung nahezu vollendet, so scheiden sich weisse, krystallinische, nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllende Flocken aus. Diese werden durch Asbest filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie sind eine neue Substanz, das **Teropiammon** $= C^{60}H^{29}NO^{26}$. Dieses krystallisirt in farblosen, in Wasser nicht, in Aether wenig, in heissem Alkohol leicht, in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit carmoisinrother Farbe löslichen Nadeln. Durch Salpetersäure wird es zersetzt; Salzsäure und Ammoniak sind ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Kali zerfällt es aber zu Ammoniak und zu Opiansäure (s. unten). — In der von den Krystallen des Teropiammon getrennten Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe besitzt, befinden sich noch folgende verschiedene Producte:

1. **Cotarnin** $= C^{26}H^{13}NO^{6}$. Dieses scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man die gelbe von den Teropiammonkrystallen getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem Kali versetzt. Das Cotarnin ist eines der interessantesten Zersetzungsproducte des Narcotins, da es auch bei verschiedenen andern Zersetzungen des letzteren zum Vorschein kommt. *Wöhler* erhielt es durch Auflösen von Narcotin in überschüssiger Schwefelsäure, Zusetzen von fein zerriebenem Braunstein und Erhitzen des Gemenges zum Sieden; es entwickelt sich Kohlensäure und setzt man das Sieden mit der Vorsicht, dass immer überschüssige Schwefelsäure und Braunstein vorhanden sind, so lange als noch Gas entweicht, fort, so bildet sich endlich eine rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten Opiansäure (s. unten) krystallinisch ausscheidet, während das zugleich gebildete Cotarnin in der Lösung bleibt und aus dieser am besten durch Chlorplatin ($PtCl^2$) gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem, heissem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gereinigt, dann mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem gefällten Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit enthält Cotarnin-Chlorwasserstoff, sie wird mit Barythydrat versetzt, zur Trockniss eingedampft und dem Rückstande durch Alkohol das Cotarnin entzogen. — *Blyth* erhielt das Cotarnin durch Lösen des Narcotins in verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Chlorplatin ($PtCl^2$), Vertheilen des gefällten Krystallbreies in viel Wasser, Versetzen mit viel überschüssiger Platinsolution ($PtCl^2$) und Erhitzen des Gemenges in einer Porzellanschale zum Sieden. Die gelbe Flüssigkeit wird hierbei bald dunkelroth, es bilden sich hauptsächlich Opiansäure und Chlorplatin-Cotarninchlorwasserstoff, welches Salz sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dunkelrothen Krystallen ausscheidet. Dasselbe wird mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, in die siedende Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und aus der filtrirten dunkelbraunen Lösung durch Kalilauge das Cotarnin gefällt.

Das reine Cotarnin erscheint in farblosen, sternförmig vereinigten, bei 100° unter Verlust von 7,5 Procent Wasser zu einer braunen Flüssigkeit schmelzenden, in heissem Wasser, Alkohol, Aether

wieder 1,35 Thle. herauskrystallisiren. Wässerige Alkalien und Kalkwasser lösen keine Spur davon auf; fette und flüchtige Oele nehmen es dagegen in grosser Menge in sich auf. Die Lösungen des Narcotins reagiren nicht alkalisch.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Narcotin erhitzt, so schmilzt es bei 170° und erstarrt unter einem Gewichtsverlust von 3 Procent bei 130° zu einer durchsichtigen, rissigen, wenig krystallinischen Masse. Lässt man das geschmolzene Narcotin langsam erkalten, so zeigen sich anfangs auf der Oberfläche kleine Krystallpunkte, die sich allmälig vergrössern und vollkommen isolirte, strahlig krystallinische Halbkugeln bilden. In einer Platinschale auf dem Oelbade nur wenig über 170° erhitzt, färbt es sich zuletzt tief rothgelb, bläht sich dann bei 220° plötzlich stark auf und entwickelt sehr viel fast reines Ammoniakgas (?). Der Rückstand erstarrt zu einer blasigen Masse, die gerieben ein braunes Pulver darstellt und ein Gemenge zweier neuer Körper ist. Der eine dieser Körper, die sogenannte **Humopinsäure** = $C^{48}H^{23}O^{17}$ bleibt beim Digeriren des blasigen Rückstandes mit Salzsäure zurück. Diese ist dunkelbraun, amorph, schmilzt beim Erhitzen, brennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser und Säuren ganz unlöslich, löst sich in Weingeist mit tief gelbrother, in Alkalien mit safrangelber Farbe, wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt; der andere Körper, der sich bei der Erhitzung des Narcotins bildet, ist eine in Wasser lösliche organische Basis. — Kocht man Narcotin mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit bei 200°, so löst es sich allmälig zu einer neutralen, rothgelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf, doch sind die Producte dieser Umwandlung noch nicht isolirt worden.

Lässt man Chlorgas auf Narcotin einwirken, so färbt sich letzteres unter Entwicklung von Chlorwasserstoff gelb; die gelbe Masse quillt in Wasser auf und löst sich dann zum Theil mit gelber Farbe. Beim Verdunsten der Lösung wird die Farbe dunkler und es bleibt endlich ein schwarzgrüner, in Wasser löslicher Körper zurück, der nicht näher untersucht wurde. Leitet man Chlorgas durch in Wasser zertheiltes Narcotin, so wird es erst fleischroth, löst sich dann mit dunkelrother Farbe und bei längerem Zuleiten von Chlor scheidet sich ein brauner Körper aus, während die Flüssigkeit grünlich wird. Sammelt man den braunen Niederschlag, so wird er beim Auswaschen ebenfalls grün und giebt ein saures Waschwasser. Versetzt man die grünliche Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt eine harzige, schön grün gefärbte Substanz nieder. Alle diese Producte sind nicht näher untersucht.

Erwärmt man das Narcotin nach *Anderson* mit concentrirter Salpetersäure, so bilden sich unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure nur harzartige, amorphe, rothe oder orangegelbe Producte, welche beim Erhitzen mit Kalilauge flüchtige Basen (Methylamin u. s. w.) entwickeln. Erwärmt man aber 600 Gran Narcotin mit $2\frac{1}{2}$ Unzen Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., die mit dem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, im Wasserbade auf 49°, so schmilzt es erst zu einer gelblichen Masse und

löst sich nach und nach ohne Entwicklung rother Dämpfe auf. Ist die Lösung nahezu vollendet, so scheiden sich weisse, krystallinische, nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllende Flocken aus. Diese werden durch Asbest filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie sind eine neue Substanz, das **Teropiammon** = $C^{60}H^{29}NO^{26}$. Dieses krystallisirt in farblosen, in Wasser nicht, in Aether wenig, in heissem Alkohol leicht, in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit carmoisinrother Farbe löslichen Nadeln. Durch Salpetersäure wird es zersetzt; Salzsäure und Ammoniak sind ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Kali zerfällt es aber zu Ammoniak und zu Opiansäure (s. unten). — In der von den Krystallen des Teropiammon getrennten Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe besitzt, befinden sich noch folgende verschiedene Producte:

1. **Cotarnin** = $C^{26}H^{13}NO^{6}$. Dieses scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man die gelbe von den Teropiammonkrystallen getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem Kali versetzt. Das Cotarnin ist eines der interessantesten Zersetzungsproducte des Narcotins, da es auch bei verschiedenen andern Zersetzungen des letzteren zum Vorschein kommt. *Wöhler* erhielt es durch Auflösen von Narcotin in überschüssiger Schwefelsäure, Zusetzen von fein zerriebenem Braunstein und Erhitzen des Gemenges zum Sieden; es entwickelt sich Kohlensäure und setzt man das Sieden mit der Vorsicht, dass immer überschüssige Schwefelsäure und Braunstein vorhanden sind, so lange als noch Gas entweicht, fort, so bildet sich endlich eine rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten Opiansäure (s. unten) krystallinisch ausscheidet, während das zugleich gebildete Cotarnin in der Lösung bleibt und aus dieser am besten durch Chlorplatin ($PtCl^2$) gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem, heissem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gereinigt, dann mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem gefällten Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit enthält Cotarnin-Chlorwasserstoff, sie wird mit Barythydrat versetzt, zur Trockniss eingedampft und dem Rückstande durch Alkohol das Cotarnin entzogen. — *Blyth* erhielt das Cotarnin durch Lösen des Narcotins in verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Chlorplatin ($PtCl^2$), Vertheilen des gefällten Krystallbreies in viel Wasser, Versetzen mit viel überschüssiger Platinsolution ($PtCl^2$) und Erhitzen des Gemenges in einer Porzellanschale zum Sieden. Die gelbe Flüssigkeit wird hierbei bald dunkelroth, es bilden sich hauptsächlich Opiansäure und Chlorplatin-Cotarninchlorwasserstoff, welches Salz sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dunkelrothen Krystallen ausscheidet. Dasselbe wird mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, in die siedende Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und aus der filtrirten dunkelbraunen Lösung durch Kalilauge das Cotarnin gefällt.

Das reine Cotarnin erscheint in farblosen, sternförmig vereinigten, bei 100° unter Verlust von 7,5 Procent Wasser zu einer braunen Flüssigkeit schmelzenden, in heissem Wasser, Alkohol, Aether

und Ammoniak löslichen, schwach alkalisch reagirenden Nadeln. Nach *Wöhler* ist das Cotarnin tief gelb gefärbt und strahlig krystallinisch. Es schmeckt sehr bitter, löst sich nicht in Kalilauge, dagegen mit dunkelrother Farbe in concentrirter Salpetersäure.

Wird das Cotarnin erhitzt, so zersetzt es sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches. Es vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu dem **Cotarnin-Chlorwasserstoff** = $C^{26}H^{13}NO^{6}, HCl + 5$ aq., einer in Wasser sehr leicht löslichen, in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, deren wässerige Lösung mit Chlorplatin ($PtCl^{2}$) einen citrongelben krystallinischen Niederschlag von **Chlorplatin-Cotarninchlorwasserstoff** = $C^{26}H^{13}NO^{6}, HCl + PtCl^{2}$; mit Chlorquecksilber ($HgCl$) einen dicken, blassgelben, krystallinisch werdenden Niederschlag von **Chlorquecksilber-Cotarninchlorwasserstoff** = $C^{26}H^{13}NO^{6}, HCl + 2HgCl$ giebt. — Wird das Cotarnin mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so geht es in Oxalsäure über; wird es aber mit verdünnter Salpetersäure bis zum Kochen erhitzt, so entwickeln sich viele rothe Dämpfe und wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Versetzen mit einem Gemenge von viel Alkohol und Aether Krystalle absetzt, so unterbricht man die Einwirkung und versetzt die ganze Flüssigkeit mit einem solchen Gemenge: es scheiden sich hierbei Krystalle einer eigenthümlichen Säure, der **Apophyllensäure** = $C^{16}H^{7}NO^{8}$ aus. Diese ist farblos, krystallisirt in Rhombenoctaëdern, ist in Wasser und concentrirter Schwefelsäure, aber nicht in Alkohol oder Aether löslich, schmilzt bei 205° und erstarrt wieder krystallinisch; sie bildet sich nach *Wöhler* zuweilen auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Narcotin. Die Apophyllensäure bildet mit allen Basen in Wasser lösliche Salze, welche schön und leicht krystallisiren; das **apophyllensaure Silberoxyd** = $AgO, C^{16}H^{6}NO^{7}$ giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein in Wasser schwer lösliches, beim Erhitzen heftig explodirendes Doppelsalz. Wird die Apophyllensäure einer trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich ein indifferentes Oel und eine flüchtige Basis, die jedoch ihrer Zusammensetzung nach noch nicht genau bekannt ist.

Wird nach *Blyth* die Verbindung von Narcotin-Chlorwasserstoff mit Chlorplatin mit wenig überschüssigem Chlorplatin gekocht, so bildet sich kein Cotarnin, sondern eine andere Basis, die gleichsam ein Mittelglied zwischen dem Narcotin und Cotarnin ist und die ich daher hier anschliesse, das sogenannte **Narcogenin** = $C^{36}H^{19}NO^{10}$. Dieses ist aber nur mit Chlorwasserstoff und Chlorplatin verbunden bekannt; sobald man es aus dieser Verbindung = $C^{36}H^{19}NO^{10}, HCl + PtCl^{2}$ auszuscheiden versucht, so zerfällt es sogleich zu Cotarnin und Narcotin; daher kann seine Formel auch = $C^{72}H^{38}N^{2}O^{20}$ angenommen werden.

2. **Opianyl** = $C^{20}H^{10}O^{8}$. Dampft man die oben erwähnte gelbe Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von überschüssigem Kali das Cotarnin gefällt worden ist, etwas ein, so scheiden sich Krystalle von salpetersaurem Kali aus, von welchen man die übrig bleibende Mutterlauge abgiesst, dann mit Alkohol versetzt, den Alkohol wieder abdestillirt und den Rückstand mit Salzsäure versetzt, wodurch ein Niederschlag entsteht, der ein Gemenge von Opianyl, Opiansäure und Hemipinsäure ist. Dieser Niederschlag wird in viel heissem Wasser gelöst und beim Erkalten der Lösung das Opianyl in Krystallen erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird es nochmals aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe erscheint in langen, farblosen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leichter löslichen, indifferenten, bei 110° schmelzenden, bei 104,5° wieder erstarrenden Nadeln. Durch Schwefelsäure wird es purpurroth gefärbt, durch Salpetersäure wird es zersetzt. Das Opianyl besitzt merkwürdiger Weise die gleiche Zusammensetzung wie das Mekonin (s. S. 509) und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Man kann annehmen, dass das Narcotin durch die Einwirkung der Salpetersäure zunächst unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Cotarnin und Opianyl zerfällt, welche zwei Körper sich dann bei fortgesetzter Einwirkung weiter umwandeln: 1 Aeq.

Narcotin = $C^{46}H^{25}NO^{14}$ + 2 Aeq. Sauerstoff ist = 1 Aeq. Cotarnin = $C^{26}H^{13}NO^{6}$, 1 Aeq. Opianyl = $C^{20}H^{10}O^{8}$ und 2 Aeq. Wasser.

3. **Opiansäure** = $C^{20}H^{10}O^{10}$. Aus der heissen wässerigen Lösung des beim Opianyl erwähnten Salzsäure-Niederschlages scheidet sich, nachdem das Opianyl beim Erkalten herauskrystallisirt ist, beim Verdampfen Opiansäure aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Die Opiansäure ist ebenfalls eines der interessantesten Zersetzungsproducte des Narcotins, da sie sich wie das Cotarnin bei verschiedenen andern Zersetzungen aus dem Narcotin bildet. *Wöhler* erhielt sie bei der Einwirkung des Braunsteins und Schwefelsäure auf das Narcotin neben dem Cotarnin (vergl. oben S. 805); sie scheidet sich sogleich krystallinisch aus, wenn die rothgelbe Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung erkaltet. Diese Krystalle sind aber noch unreine Opiansäure, sie werden gesammelt, ausgepresst, einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen, stark abgepresst und so lange mit unterchlorigsaurem Natron gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist; dann wird die Lösung heiss mit überschüssiger Salzsäure versetzt und beim Erkalten derselben die reine Opiansäure, welche sich in farblosen Krystallen ausscheidet, gewonnen. — Auch *Blyth* erhielt die Opiansäure neben Cotarnin (s. S. 805) beim Kochen einer salzsauren Narcotinlösung mit überschüssigem Chlorplatin, in grosser Menge neben Hemipinsäure (s. unten). Die Opiansäure scheidet sich hier ebenfalls beim Erkalten der heissen, von den Krystallen des Chlorplatin-Cotarninchlorwasserstoffes getrennten Flüssigkeit aus. Auch beim Kochen des Teropiammon mit Kalilauge wird Opiansäure gebildet (s. S. 805).

Die Opiansäure unterscheidet sich von dem Opianyl nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff; sie krystallisirt in dünnen sehr schmalen Prismen, die sich gewöhnlich zu voluminösen, concentrisch strahligen Massen vereinigen, vollkommen farblos und geruchlos sind, einen schwach bitterlichen Geschmack und eine geringe saure Reaction besitzen. Die Opiansäure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr leicht, auch in Alkohol und Aether löslich; sie treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet mit den Metalloxyden in Wasser lösliche krystallisirbare Salze. Die **opiansaure Baryterde** = $BaO, C^{20}H^{9}O^{9} + 2$ aq. krystallisirt in strahligen Massen, ist in Wasser leicht löslich, verwittert an der Luft; das **opiansaure Bleioxyd** = $PbO, C^{20}H^{9}O^{9} + 2$ aq. krystallisirt in, in Wasser und Alkohol löslichen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen; das **opiansaure Silberoxyd** = $AgO, C^{20}H^{9}O^{9}$ krystallisirt in kurzen durchsichtigen Prismen, welche in der Hitze zu einer schönen, dunkelgrünen, metallisch glänzenden Flüssigkeit schmelzen, welche sich bei stärkerem Erhitzen roth färbt und endlich metallisches Silber hinterlässt. Versetzt man eine alkoholische Lösung von opiansaurem Kali mit Salzsäure, so fällt **opiansaures Aethyloxyd** = $C^{4}H^{5}O, C^{20}H^{9}O^{9}$ in farblosen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln nieder.

Wird die Opiansäure **erhitzt**, so schmilzt sie bei 140°, erstarrt dann nur sehr langsam und bleibt oft mehrere Stunden lang weich und durchsichtig wie Terpentin; in diesem Zustande ist sie in Wasser, Weingeist und selbst in verdünnten Alkalien unauflöslich, völlig indifferent, doch noch von gleicher Zusammensetzung

wie die ursprüngliche Opiansäure. In höherer Temperatur schleicht die Opiansäure an den Gefässwandungen in die Höhe und geht über, ohne wirklich zu destilliren. An der Luft erhitzt, raucht sie, verbreitet einen aromatischen vanilleähnlichen Geruch und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. Durch Chlorgas wird die Opiansäure zersetzt, doch sind die Producte der Einwirkung noch nicht genau bekannt. Durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird sie in Hemipinsäure (s. diese) verwandelt. — Löst man Opiansäure in heisser wässeriger schwefliger Säure, so bleibt nach dem Verdunsten eine geruchlose, krystallinische, in Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliche, mit den Metalloxyden beständige, krystallisirbare Salze bildende Masse zurück, die sogenannte **opianschweflige Säure** = $HO, C^{20}H^{7}O^{7}, 2SO^{2}$ (?). Der **opianschwefligsaure Baryt** = $BaO, C^{20}H^{7}O^{7}, 2SO^{2} + 3$ aq. bildet farblose, glänzende, rhomboëdrische Tafeln. — Leitet man durch eine auf 70° erwärmte wässerige Auflösung von Opiansäure längere Zeit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich eine amorphe, schwefelgelbe, durchsichtige, bei 100° schmelzende, in Alkalien mit gelber Farbe, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche, in höherer Temperatur in schwefelgelben Dämpfen sich verflüchtigende und in Nadeln sublimirende Substanz aus, die **Sulfopiansäure** = $HO, C^{20}H^{7}O^{7}, 2HS$ (?). — Ammoniakgas wird unter Wärmeentwicklung von der Opiansäure absorbirt; in wässerigem Ammoniak zerfliesst die Säure augenblicklich und dampft man die Lösung ein, so bleibt eine durchsichtige amorphe Masse zurück, welche beim Trocknen zwischen 100 und 110° Ammoniak entwickelt und sich endlich in ein citrongelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, das sogenannte **Opiammon** = $C^{40}H^{19}NO^{16}$ verwandelt. (*Anderson* hat für diese Verbindung den Namen **Binopiammon** vorgeschlagen, da sie sich durch Einwirkung von 2 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak unter Austreten von 4 Aeq. Wasser bildet, während das Teropiammon [s. S. 805] durch Einwirkung von 3 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak unter Austreten von 4 Aeq. Wasser entsteht.) Erhitzt man das Opiammon in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser auf 150°, so verwandelt es sich wieder unter Wasseraufnahme in Opiansäure und opiansaures Ammoniak (letzteres Salz ist sehr schwer rein zu erhalten). Beim Erhitzen für sich schmilzt das Opiammon und zersetzt sich unter Entwicklung gelblicher Dämpfe. In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und beim Erwärmen bilden sich Opiansäure und schwefelsaures Ammoniak. Wird das Opiammon mit Kali oder kohlensaurem Kali gekocht, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit; es entweicht Ammoniak und in der Lösung befindet sich neben Opiansäure noch eine andere weniger genau untersuchte Säure, die sogenannte **Xanthopensäure.** Diese enthält noch Stickstoff und stellt ein citrongelbes unter dem Microscope krystallinisch erscheinendes Pulver dar.

4. **Hemipinsäure** = $C^{20}H^{10}O^{12}$ ist der dritte in dem oben (s. S. 806) erwähnten Salzsäure-Niederschlage enthaltene Körper. Sie scheidet sich zuletzt aus, nachdem schon das Opianyl und die Opiansäure herauskrystallisirt sind. Aus der Mutterlauge wird sie am besten durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, Waschen des Niederschlages mit Wasser, Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Schwefelbleies und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Die Hemipinsäure bildet sich nach *Blyth* auch bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorplatin auf die Lösung des Narcotins in Salzsäure (s. S. 805) neben Cotarnin und Opiansäure, und ausserdem entsteht sie auch beim Behandeln der Opiansäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure (s. oben). Die Hemipinsäure krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser in regelmässigen, farblosen, geschobenen, vierseitigen Prismen mit schief angesetzten Endflächen; sie schmeckt und reagirt sauer, schmilzt bei 180°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt zwischen zwei Schalen erhitzt in glänzenden Blättern, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet leicht saure Salze. Sättigt man sie zur Hälfte mit Kali, so scheidet sich beim Verdampfen das **saure hemipinsaure Kali** = $KO, HO, C^{20}H^{8}O^{10}$ in dicken, sechsseitigen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen Tafeln ab. Das **hemipinsaure Silberoxyd**

$= 2 AgO, C^{20}H^{8}O^{10}$ ist weiss, krystallinisch, schwerlöslich. Leitet man zu einer Auflösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol Chlorwasserstoffgas, so scheiden sich beim Verdampfen büschelförmige, bei 132° schmelzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln von **Aetherhemipinsäure** $= C^{4}H^{5}O, HO, C^{20}H^{8}O^{10} + 3$ aq. aus. Die reine Hemipinsäure löst sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist auf. Wird sie mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so zerfällt sie zu Kohlensäure und Wasser.

Merkwürdig ist die nahe Beziehung, welche die eben erwähnten Zersetzungsproducte in ihrer chemischen Zusammensetzung unter sich und mit Zersetzungsproducten des Mekonins zeigen:

1. Opianyl, Mekonin $= C^{20}H^{10}O^{8}$
2. Opiansäure $= C^{20}H^{10}O^{10}$
3. Hemipinsäure $= C^{20}H^{10}O^{12}$
4. Mechloïnsäure (s. S. 510) . $= C^{20}H^{10}O^{14}$.

Erwärmt man Narcotin mit überschüssiger Schwefelsäure, so scheidet sich ein grüner, in Wasser nicht, in Alkohol löslicher Körper aus, das sogenannte **Sulfonarcotid** $= C^{46}H^{24}NO^{13}, SO^{3}$. Aus diesem lässt sich kein Narcotin wieder erhalten. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin mit gelber, beim Erhitzen braun werdender Farbe; lässt man die Lösung an der Luft stehen, so wird sie allmälig blutroth. Versetzt man eine Lösung von Narcotin in Schwefelsäure mit Salpetersäure, so nimmt sie sogleich eine blutrothe Farbe an. — Vermischt man die Lösung von Narcotin in Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd, so entsteht eine schmutzigrothe Flüssigkeit, welche nach mehreren Stunden purpurroth und violett wird. — Kocht man nach *Marchand* schwefelsaures Narcotin mit Bleisuperoxyd und setzt so lange verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zu, bis die Flüssigkeit durch Kali oder Ammoniak nicht mehr getrübt wird, so bildet sich eine amorphe, braune, sehr bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Säuren leicht lösliche Substanz, das **Narcoteïn**, dessen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist; es geht bei längerem Behandeln mit Bleisuperoxyd in die Opiansäure über. — Wird in überschüssiger Schwefelsäure gelöstes Narcotin mit fein zerriebenem Braunstein erhitzt, so zerfällt es unter Entwicklung von Kohlensäure zu Cotarnin (s. S. 805), Opiansäure (s. S. 807) und einem gelben Farbstoffe. Behandelt man nach *Werthheim* Methyl-Narcotin mit Braunstein und Schwefelsäure, so entsteht neben einer reichlichen Menge von Opiansäure eine dem Cotarnin analoge Basis $= C^{24}H^{13}NO^{6}$, deren Verbindung mit Chlorwasserstoff durch Chlorquecksilber gefällt wird und ein Salz $= C^{24}H^{13}NO^{6}, HCl + 2 HgCl$ bildet. — Wird in Schwefelsäure gelöstes Narcotin mit saurem chromsaurem Kali gemischt, so entsteht eine braune, später dunkler werdende Flüssigkeit. — Kocht man eine Lösung von Narcotin in Salzsäure mit überschüssiger Platinsolution, so entsteht bei geringem Ueberschusse der letzten Narcogenin (s. S. 806), bei grösserem Ueberschusse Cotarnin (s. S. 805), Opiansäure (s. S. 807) und Hemipinsäure (s. oben).

Erhitzt man nach *Wöhler* Narcotin mit sehr concentrirter Kalilauge, so schmilzt es zu einer schweren, öligen, nach länger fortgesetztem Erhitzen beim Erkalten nicht erstarrenden, sondern

dem Terpentin an Consistenz gleichenden, farblosen oder gelblichen Flüssigkeit von **narcotinsaurem Kali.** Dieses löst sich leicht in reinem Wasser und Alkohol, wird bei längerem Stehen fest und krystallinisch und löst sich dann nur noch theilweise in Wasser, schmeckt sehr bitter, giebt mit Metalloxydsalzen Niederschläge, ist sonst nicht genauer untersucht worden.

Die Reactionen des Narcotins im Vergleiche zum Morphin siehe im analytischen Anhange.

Verbindungen: Das Narcotin ist eine sehr schwache Basis, es reagirt, wie schon erwähnt worden, nicht alkalisch, vereinigt sich aber dennoch mit verschiedenen Säuren und Chloriden zu schwer krystallisirbaren, in Wasser, Alkohol und meistens auch in Aether löslichen, sehr bitter schmeckenden, theilweise schon durch viel Wasser zersetzbaren Verbindungen:

Schwefelsaures Narcotin bildet eine zähe, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse. **Essigsaures Narcotin** ist nur schwer zu erhalten; denn löst man Narcotin in verdünnter Essigsäure und verdampft die Lösung, so scheidet sich fast nur reines Narcotin aus, während die Essigsäure mit den Wasserdämpfen entweicht. **Narcotin-Chlorwasserstoff** $= C^{46}H^{25}NO^{14}, HCl$ ist in Wasser so leicht löslich, dass es aus der zur Syrupsdicke eingedampften Lösung nur schwierig bei langem Stehen in der Kälte als feinfaserige Masse herauskrystallisirt. Es kann sich mit andern Chloriden leicht vereinigen. Seine Lösung wird durch Chlorquecksilber in weissen Flocken gefällt; durch Chlorplatin wird ein gelbes flockiges oder krystallinisches Pulver $= C^{46}H^{25}NO^{14}, HCl + PtCl^2$ ausgeschieden, was sich sehr leicht zersetzt; auch Chlorgold ($AuCl^3$) erzeugt einen gelben Niederschlag.

6. Narceïn $= C^{46}H^{29}NO^{18}$.

Aequivalent = 463.

Das Narceïn findet sich nur in sehr geringer Menge im Opium. Zu seiner Darstellung benutzt man nach *Anderson* den schon beim Thebaïn (s. S. 800) und Narcotin (s. S. 803) erwähnten dunkeln Rückstand, der beim Verdampfen der Mutterlauge, aus welcher Morphin- und Codeïn-Chlorwasserstoff herauskrystallisirt sind, zurückbleibt. Diesen verdünnt man mit Wasser, filtrirt durch ein Tuchfilter (vergl. Thebaïn), fällt aus der Lösung durch Ammoniak das Narcotin nebst dem Thebaïn, versetzt die von dem Niederschlage getrennte ammoniakalische Flüssigkeit, welche das Narceïn enthält, mit essigsaurem Bleioxyd, entfernt den schmutzigbraunen Niederschlag, fällt aus der Lösung das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelsäure, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, sättigt die saure

Flüssigkeit mit Ammoniak und überlässt sie in mässiger Wärme der Verdunstung, wobei sich unreines Thebaïn in braunen krystallinischen Krusten ausscheidet; dasselbe wird erst durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, Filtriren der Lösung und Erkaltenlassen gereinigt, dann zur Entfernung von beigemengtem Gyps aus Alkohol umkrystallisirt und endlich durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt, heiss filtrirt und beim Erkalten der heissen Lösung ganz rein gewonnen.

Das Narceïn krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, platten, verfilzten, unter dem Microscope als vierseitige Prismen erscheinenden, geruchlosen, eigenthümlich schwach bitter und stechend schmeckenden, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, Alkohol, Ammoniak, Kali und Natronlauge leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln. 1 Thl. Narceïn braucht 375 Thle. kaltes und 230 Thle. kochendes Wasser, Alkalien lösen es leichter. Versetzt man seine Lösung aber mit viel concentrirter Kalilauge, so scheidet es sich selbst aus heisser Lösung als flüssig bleibende ölige Masse aus. Es lenkt die Polarisationsebene wenig nach links ab. Seine Lösungen zeigen keine bestimmte Reaction.

Das Narceïn schmilzt bei 92° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, durchscheinenden, auf ihrer Oberfläche schwache Spuren von Krystallisation zeigenden Masse erstarrt. Bei 110° wird es gelb und bei der trockenen Destillation liefert es eine saure (!?) Flüssigkeit, ein braunes, balsamisches, nicht unangenehm riechendes Harz und zuletzt ein saures krystallinisches Product, welches mit Eisenoxydsalzen eine blaue Färbung hervorbringt. — Jod verbindet sich mit dem Narceïn zu einer so intentiv blauen Masse, dass dieselbe in grösserer Menge schwarz erscheint. Diese löst sich in heissem Wasser farblos auf, fällt aber beim Erkalten wieder mit blauer oder violetter Farbe nieder. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, das Jod entweicht und das Narceïn scheidet sich farblos aus. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und zu einem harzigen, bitter schmeckenden Körper. Verdünnte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe und die Lösung entwickelt beim Kochen mit Kalilauge eine flüchtige Basis. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv rother, beim Erwärmen grün werdender Farbe; verdünntere Schwefelsäure soll es mit blauer Farbe lösen. Versetzt man die schwefelsaure Lösung des Narceïns mit Salpetersäure, so färbt sie sich mahagoniroth. Concentrirte Salzsäure löst es mit charakteristisch blauer Farbe *(Pelletier)*; *Anderson* konnte diese blaue Färbung nicht wahrnehmen.

Das Narceïn kann nur schwer Salze bilden. Das **schwefelsaure Narceïn** erscheint in büschelförmigen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Nadeln. Das **salpetersaure Narceïn**

bildet strahlige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystallgruppen. Das **Narceïn-Chlorwasserstoff** = $C^{46}H^{29}NO^{18}$, HCl krystallisirt in, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, sauer reagirenden, strahligen Nadeln oder kurzen, dicken, unregelmässigen Prismen, es bildet mit Chlorplatin eine Verbindung = $C^{46}H^{29}NO^{18}$, HCl + $PtCl^2$.

7. Pseudomorphin, Phormin = $C^{54}H^{18}NO^{14}$ (??) oder $C^{30}H^{20}NO^{16}$ (?).

Aequivalent = 468 (?).

Das Pseudomorphin wurde nur zweimal von *Pelletier* in dem levantischen Opium aufgefunden. Der wässerige Opiumauszug wurde durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Natronlauge behandelt, wobei das Narcotin ungelöst zurückbleibt, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und aus der Flüssigkeit durch Ammoniak das Morphin niedergeschlagen. Die von dem gefällten Morphin abfiltrirte Lösung wurde beim Verdunsten schwach sauer und schied nach einiger Zeit, feine glimmerartige Blättchen von schwefelsaurem Pseudomorphin aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurden. Durch Auflösen des Salzes in Wasser und Zusetzen von Ammoniak kann das reine Pseudomorphin gefällt werden. Es ist ausser *Pelletier* von keinem andern Chemiker beobachtet worden.

Das Pseudomorphin krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen; es soll innerlich genossen nicht giftig wirken; in Wasser ist es schwer, in Alkohol von 0,83 spec. Gew. noch schwerer, in absolutem Alkohol und Aether nicht, in Ammoniak wenig, in Kali und Natronlauge sehr leicht auflöslich. Seine Lösungen zeigen keine bestimmte Reaction.

Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich, giebt unter Entwicklung vieler Gase ein brenzliches Oel und ein saures Wasser und hinterlässt eine poröse Kohle. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst schön orangeroth, dann gelb und verwandelt es endlich in Oxalsäure. — Mit neutralen Eisenoxydsalzen giebt es wie das Morphin (s. analytischen Anhang) eine blaue Flüssigkeit, die beim Kochen grün, bei Zusatz von Ammoniak weinroth wird.

8. Opianin = $C^{66}H^{36}N^2O^{21}$.

Das Opianin wurde in der neuesten Zeit von *Hinterberger* entdeckt. Dasselbe wurde zuerst als Beimengung im käuf-

lichen Narcotin gefunden; später hat *Hinterberger* nachgewiesen, dass es ein Bestandtheil des ägyptischen Opiums ist und aus letzterem auf folgende Weise dargestellt werden kann. Das Opium wird mit Wasser erschöpft, der filtrirte Auszug durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag erst mit Wasser, dann mit etwas Alkohol ausgewaschen, in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Die erhaltenen Krystalle bestehen aus Morphin und Opianin; sie werden nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich zuerst nur das Opianin ausscheidet.

Das Opianin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, langen Nadeln, oder wenn es aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammoniak gefällt worden, als zartes weisses Pulver. Es ist geruchlos, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leichter, in Alkalien nicht auflöslich. Seine alkoholische Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter und reagirt stark alkalisch. Innerlich genossen wirkt das Opianin ebenso narcotisch wie das Morphin.

Das Opianin wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert; Salpetersäure löst es mit gelber Farbe; versetzt man seine Lösung in Schwefelsäure mit Salpetersäure, so färbt sie sich erst blutroth, dann lichtgelb. — Das Opianin-Chlorwasserstoff giebt mit Chlorquecksilber einen weissen Niederschlag = $C^{66}H^{36}N^2O^{21}, HCl + HgCl$, mit Platinchlorid eine gelbe Verbindung, welche beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid leicht zersetzt wird.

Anhang: **Porphyroxin, Opin.**

Dieser noch wenig bekannte Körper wurde von *Merck* in dem Opium entdeckt; er findet sich nach *Haaxmann* in allen Opiumsorten in geringer Menge, nur in einer Sorte von persischem Opium, welches ein Procent Morphin enthielt, konnte er nicht nachgewiesen werden. Zu seiner Darstellung kocht man nach *Riegel*, smyrnaer Opium mit Aether aus, destillirt von dem erhaltenen Auszuge den Aether ab, dampft den Rückstand zur Trockniss ein, behandelt die braune harzähnliche Masse, welche zurückbleibt mit Wasser, welches derselben das Mekonin entzieht. Den im Wasser unlöslichen Theil kocht man mit Alkohol aus, filtrirt heiss, erhält beim Erkalten eine unregelmässige Krystallmasse, die man nochmals in Alkohol löst und aus der Lösung durch überschüssiges Ammoniak fällt. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Narcotin und Porphyroxin; er wird in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Syrupsdicke eingedampft und längere Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen, wobei sich Narcotin-Chlorwasserstoff krystallinisch ausscheidet, während das Porphyroxin in der Lösung bleibt, aus dieser durch Ammoniak gefällt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. (Diese Methode lässt viel zu wünschen übrig.)

Das Porphyroxin krystallisirt in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln; aus seinen Lösungen wird es durch Alkalien als weisse, voluminöse Masse gefällt, die in der Wärme gleich einem Harze zusammenbackt und sich dann pulvern lässt; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht, in Alkalien nicht löslich, reagirt nicht alkalisch, scheint aber mit den Säuren Salze bilden zu können. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht giebt es eine rothgefärbte Flüssigkeit; von

concentrirter Schwefelsäure wird es mit schmutzigrother Farbe gelöst. Schwefelsäure und Bleisuperoxyd färben es bräunlich. Schwefelsäure und chromsaures Kali färben es dunkel braungrün. — Concentrirte Salzsäure löst es mit purpurrother Farbe auf und aus dieser Lösung wird es durch Alkalien wieder weiss und unverändert gefällt. Das Verhalten des Porphyroxins, sich mit Salzsäure roth zu färben, wird zur Nachweisung des Opiums überhaupt benutzt (vergl. analytischer Anhang, Opiumprobe).

Basen anderer Papaveraceen und der Fumariaceen.

Ausser den Mohnpflanzen, welche das merkwürdige Opium liefern, hat man in den meisten der Familie der *Papaveraceen* angehörenden Pflanzen ebenfalls eigenthümliche Alkaloide entdeckt, deren Kenntnisse aber noch sehr viel zu wünschen übrig lassen. Auch viele Pflanzen der mit den *Papaveraceen* sehr nahe verwandten Familie der *Fumariaceen* enthalten eigenthümliche, jedoch ebenfalls nur oberflächlich untersuchte Alkaloide, wie aus Folgendem hervorgeht.

9. Chelerythrin, Sanguinarin, Chelin, Pyrrhopin $= C^{37}H^{16}NO^{8}$ (?).

Aequivalent = 316 (?).

Das Chelerythrin findet sich hauptsächlich in der Wurzel, im Milchsafte und der unreifen Frucht des Schöllkrautes, *Chelidonium majus*, ferner in der Wurzel, aber nicht im Kraute von *Glaucium luteum* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, wahrscheinlich an Aepfelsäure und Chelidonsäure (s. S. 137) gebunden. Zu seiner Darstellung benutzt man am besten die Wurzeln des Schöllkrautes, zieht dieselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, dampft den Auszug etwas ab und fällt mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, gepresst und noch feucht mit schwefelsäurehaltigem Weingeist übergossen, filtrirt, die Lösung mit Wasser vermischt, aus derselben durch gelindes Erwärmen der Alkohol vertrieben und die rückständige Flüssigkeit wieder mit Ammoniak versetzt; der entstandene Niederschlag gesammelt, gewaschen, bei gelinder Wärme möglichst schnell getrocknet, fein zerrieben und mit Aether behandelt, in welchem sich hauptsächlich das Chelerythrin auflöst, während das Chelidonin (s. unten) ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der terpentinartige, klebrige, grünlich gefärbte Rückstand mit wenig verdünnter Salzsäure übergossen, wobei eine tief rothe Lösung entsteht, während eine harzige Substanz ungelöst bleibt. Die Lösung wird wieder zur Trockniss verdampft und der Rückstand mit Aether gewaschen, wobei Chelerythrin-Chlorwasserstoff nebst etwas Chelidonin-Chlorwasserstoff ungelöst zurückbleiben. Man löst diesen Rück-

stand in wenig Wasser, welches nur das Chelerythrin-Chlorwasserstoff aufnimmt, was beim Verdampfen der Lösung zurückbleibt, nochmals in wenig Wasser gelöst und durch Ammoniak zersetzt wird, wobei ein Niederschlag von reinem Chelerythrin entsteht. Nach *Schiel* erhält man diese Basis auch durch Ausziehen der gepulverten Wurzel von *Sanguinaria canadensis* mit Aether und Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung; es entsteht hierbei ein rother Niederschlag von Chelerythrin-Chlorwasserstoff; dieser wird gesammelt, getrocknet, in kochendem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak unreines Chelerythrin ausgeschieden. Dieses wird wieder in Aether gelöst, die ätherische Lösung erst mit Thierkohle gekocht und dann wieder mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei sich ganz reines Chelerythrin-Chlorwasserstoff als scharlachrothes Pulver ausscheidet, aus dessen Lösung in kochendem Wasser das reine Chelerythrin gefällt wird.

Das nach diesen ziemlich umständlichen Methoden gewonnene Chelerythrin erscheint frisch gefällt in weissen oder grauweissen käsigen Flocken, die beim Trocknen zu einer leicht pulverisirbaren Masse zusammenschrumpfen; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; aus der alkoholischen Lösung kann es beim Verdampfen in warzigen Krystallgruppen, aus der ätherischen Lösung nur als terpentinartige, klebrige, erst nach längerer Zeit erhärtende Masse erhalten werden; es ist geruch- und geschmacklos, seine alkoholische Lösung schmeckt brennend scharf; sein Staub erregt heftiges Niessen und Schnupfen.

Das Chelerythrin wird bei 65° weich, schmilzt zu einer öligen Flüssigkeit, lässt sich entzünden und verbrennt ohne Rückstand. — Durch Salpetersäure wird es zerstört. — Mit den Säuren und Chloriden lässt es sich zu tief orangeroth gefärbten, mit dieser Farbe in Wasser löslichen, Lackmuspapier röthenden, brennend scharf schmeckenden, schon in geringer Menge genossen narcotisch wirkenden Verbindungen vereinigen: **Schwefelsaures Chelerythrin** ist schwer krystallisirbar, schmilzt in der Wärme wie Wachs, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. **Essigsaures Chelerythrin** ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. **Chelerythrin-Chlorwasserstoff** ist ein schön rothes, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches, krystallinisches Pulver; seine Lösung giebt mit Chlorplatin ($PtCl^2$) einen orangerothen Niederschlag von **Chlorplatin-Chelerythrinchlorwasserstoff.**

10. Chelidonin, Chelidin $= C^{40}H^{20}N^{3}O^{6}$.

Das Chelidonin findet sich neben dem Chelerythrin in *Chelidonium majus* und wahrscheinlich auch in der *Sanguinaria canadensis*. Es bleibt, wie wir bei der Darstellung des Chelerythrins (s. oben) gesehen haben, nach den Ausziehen des ammoniakalischen Niederschlages mit Aether grösstentheils ungelöst zurück und wird aus diesem Rückstand dargestellt, indem man letzteren in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und die filtrirte Lösung mit ihrem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich Chelidonin-Chlorwasserstoff als krystallinisches Pulver aus; dieses wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Aetzammoniak zur Entfernung des Chlorwasserstoffes und verschiedener Farbstoffe digerirt, wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das reine Chelidonin erhalten wird.

Das Chelidonin wird aus seinen Lösungen durch Ammoniak in weissen voluminösen Flocken gefällt, die sich allmälig zu einem krystallinischen Pulver umwandeln; aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in farblosen, glasglänzenden Tafeln; es ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht, in Aether weniger, auch in fetten und ätherischen Oelen löslich; seine Lösungen schmecken intensiv und rein bitter und reagiren alkalisch.

Wird das Chelidonin erhitzt, so schmilzt es bei 130° zu einer farblosen Flüssigkeit, in höherer Temperatur zersetzt es sich vollständig, es lässt sich entzünden und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt, entwickelt Ammoniak und wahrscheinlich noch andere flüchtige Basen. — Mit den Säuren und Chloriden vereinigt es sich zu farblosen, meist schwer krystallisirenden, in Wasser löslichen, bitter schmeckenden, Lackmuspapier röthenden, nicht giftig wirkenden Verbindungen. Das **schwefelsaure Chelidonin** ist schwer krystallisirbar, meist gummiartig, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt etwas über 50°. Das **salpetersaure Chelidonin** krystallisirt leichter, ist in Wasser schwer löslich. Das **essigsaure Chelidonin** ist sehr unbeständig, verliert beim Verdampfen seiner Lösung den grössten Theil seiner Essigsäure, wird auch durch thierische Kohle, welche das Chelidonin niederschlägt, leicht zersetzt. **Chelidonin-Chlorwasserstoff** $= C^{40}H^{20}N^{3}O^{6}, HCl$ bildet zu Krusten vereinigte, in Wasser schwierig, in Alkohol leichter lösliche Krystallnadeln. Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure niedergeschlagen. Seine wässerige Lösung giebt mit

Chlorgold ($AuCl^3$) einen schmutzig gelben, mit Chlorplatin ($PtCl^2$) einen schönen, gelben, flockigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag = $C^{40}H^{20}N^3O^6, HCl + PtCl^2$.

11. Corydalin = $C^{45}H^{27}NO^{18}$ (?) oder auch = $C^{68}H^{44}N^3O^{22}$ (?) oder = $C^{50}H^{30}NO^{20}$ (?).

Aequivalent = (?).

Das Corydalin findet sich in der Wurzel der meisten Arten von *Corydalis*, besonders in *Corydalis bulbosa, fabacea* und *tuberosa*. Zu seiner Darstellung zieht man am besten die gepulverten Wurzeln mit salzsäurehaltigem Wasser aus, fällt die erhaltene Lösung durch kohlensaures Natron, sammelt, wäscht, trocknet den Niederschlag und zieht ihn dann mit heissem concentrirtem Alkohol aus; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Corydalin beim Verdunsten und kann durch Umkrystallisiren und wenn es nöthig ist durch Behandlung mit Thierkohle ganz rein erhalten werden.

Das Corydalin erscheint als weisses, stark an den Fingern haftendes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, welche gewöhnlich eine grünlich gelbe Farbe besitzt, bleibt es entweder als grünlich braune spröde Masse zurück oder krystallisirt in farblosen, langen, prismatischen Krystallen oder feinen Schüppchen. Auch in Alkalien ist das Corydalin mit grünlich gelber Farbe löslich. Es reagirt schwach alkalisch.

Wird das Corydalin erhitzt, so schmilzt es schon unter 100° zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden etwas krystallinischen Masse erstarrt; in höherer Temperatur wird es braun und zersetzt sich vollständig. Auch durch das Sonnenlicht scheint das Corydalin besonders im pulverförmigen Zustande verändert zu werden, indem es hierbei eine dunkel grünbraune Farbe annimmt. Concentrirte Salpetersäure färbt es intensiv roth; auch Schwefelsäure zerstört dasselbe. — Das Corydalin kann mit den Säuren und Chloriden leicht vereinigt werden, doch sind seine Verbindungen noch wenig untersucht. Das **Corydalin-Chlorwasserstoff** krystallisirt in geraden rhombischen Prismen oder sehr zarten, concentrisch strahligen, bitter schmeckenden, neutralen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. In höherer Temperatur wird es zerstört. Seine Lösung giebt mit Sublimatlösung einen schweren weissen Niederschlag, mit Chlorplatin einen gelben.

Anhang.

Fumarin. Dieses findet sich besonders in der in voller Blüthe stehenden, auf feuchtem humusreichem Boden wachsenden *Fumaria officinalis* und wird durch Ausziehen der mit Wasser zu einem Brei zerstossenen frischen Pflanze mit verdünnter Essigsäure in der Wärme, Auspressen der erhaltenen sauren Flüssigkeit, Concentriren und Fällen mit Ammoniak erhalten. Der Niederschlag ist unreines Fumarin; er wird mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure gelöst, durch Verdampfen der Lösung, essigsaures Fumarin in feinen weissen Krystallnadeln gewonnen; dieses umkrystallisirt, aus seiner Lösung durch Ammoniak wieder das Fumarin gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten.

Frisch gefällt ist das Fumarin ein weisser käsiger Niederschlag; aus der alkoholischen Lösung wird es durch freiwillige Verdunstung krystallinisch erhalten. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, wirkt nicht giftig, ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich; seine Lösungen zersetzen sich leicht, wenn sie erhitzt werden. Das Fumarin reagirt deutlich alkalisch, vereinigt sich mit den Säuren leicht zu sehr bitter schmeckenden, gewöhnlich krystallisirbaren Salzen.

Glaucin. Diese Basis findet sich hauptsächlich in dem Kraute von *Glaucium luteum*. Das Kraut wird mit Wasser zerstampft, mit Essigsäure vermischt, der Saft ausgepresst, bis zum Coaguliren des Eiweisses erhitzt, durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd aus der geklärten Flüssigkeit die darin enthaltene Fumarsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Blei gefällt, wieder filtrirt, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und daraus durch Gerbsäure das Glaucin gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat und Alkohol digerirt, die erhaltene Lösung eingedampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen, wobei das Glaucin zurückbleibt.

Das Glaucin ist weiss, krystallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden Schüppchen, löst sich in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht auf, schmilzt bei 100° und zersetzt sich leicht in höherer Temperatur, sowie auch bei der Einwirkung des Sonnenlichtes; es schmeckt scharf und brennend, reagirt schwach alkalisch und kann mit Säuren und Chloriden krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche, brennend scharf schmeckende Verbindungen bilden. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure in einem offenen Gefässe wird es mit schön indigblauer Farbe aufgelöst; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so färbt sie sich pfirsichblüthroth und bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein indigblauer Niederschlag, der sich in Säuren mit rother Farbe löst. Salpetersäure zersetzt das Glaucin sehr schnell.

Glaucopikrin, Glaucin. Diese Basis ist noch sehr wenig bekannt; sie findet sich hauptsächlich in der Wurzel von *Glaucium luteum* neben Chelerythrin (s. S. 814), krystallisirt in blendend weissen körnigen Krystallen, vereinigt sich mit den Säuren zu ekelhaft bitter schmeckenden, krystallisirbaren Salzen, löst sich leicht in warmem Wasser, schwieriger in Alkohol und noch schwerer in Aether auf, färbt sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure grasgrün und setzt grüne zähe Häutchen ab, die in Säuren und Ammoniak löslich sind. — Sie wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das Glaucin aus dem Kraute von *Glaucium luteum*.

Eschscholtzin. In der *Eschscholtzia californica* hat *Walz* drei verschiedene Basen aufgefunden; doch nicht genau beschrieben. Die eine dieser Basen gleicht dem Chelerythrin, sie ist farblos und geschmacklos, in Aether löslich und giebt mit den Säuren hochrothe Salze; sie findet sich besonders in der Wurzel dieser Pflanze. Die zweite dieser Basen findet sich besonders in dem Kraute, ist weiss und geschmacklos, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich, giebt mit den Basen, ähnlich dem Glaucin, farblose, bitter und scharf schmeckende Salze. Die dritte dieser Basen findet sich ebenfalls im Kraute der *Eschscholtzia*; sie kann in Krystallen erhalten werden, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bildet mit den Säuren leicht lösliche, widrig bitter schmeckende Salze, welche auf Zusatz von Schwefelsäure eine schön violette Farbe annehmen.

Basen der Chinarinden (von *Cinchona*).

Die **Chinarinden** sind schon seit beinahe 200 Jahren als Fiebermittel im Gebrauche. In der jetzigen Zeit sind sie ganz unentbehrlich geworden. Man hat ihnen daher von den verschiedensten Seiten die grösste Aufmerksamkeit geschenkt und die sie betreffende Literatur ist eine wahrhaft riesenhafte. Trotzdem können wir uns noch nicht rühmen, diesen wichtigen Gegenstand genügend zu kennen. Im Gegentheile haben viele der mit verschiedenen Ansichten und Interessen und von

so verschiedenen Gesichtspuncten ausgeführten Studien über die Chinarinden und ihre Bestandtheile zu ganz entgegengesetzten Resultaten geführt, so dass es oft unmöglich ist, zu entscheiden, welche Angaben man für die richtigsten halten soll. Eine gründliche allseitige Untersuchung über diese Rinden bleibt daher wenigstens theilweise noch ein zu befriedigendes Bedürfniss. Die in den letztverflossenen Jahren ausgeführten, sorgfältigen, theils chemischen, theils pharmacognostischen Untersuchungen einzelner Chinarinden haben zwar schon manchen Irrthum beseitigt, allein wir sind noch nicht im Stande, diesen Gegenstand in jeder Beziehung abgerundet und klar zu erkennen.

Der diesem Werke bestimmte, schon bedeutend überschrittene Raum gestattet keine Beschreibung der vielen verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten und Varietäten der Chinarinden. Eine solche fällt ganz der Pharmacognosie anheim. Wir halten es aber für nothwendig, wenigstens die allgemeinsten und wichtigsten Verhältnisse dieser wichtigen Drogue kurz zu betrachten.

Die Chinarinden stammen von den der Gattung *Cinchona* (Familie der *Rubiaceen*) angehörenden, besonders am östlichen Abhange der Cordilleren vom 19. Grade südlicher bis zum 10. Grade nördlicher Breite, in einer Höhe von 1800—8000 Fuss über dem Meere wachsenden Chinabäumen. Das Einsammeln der Chinarinden geschieht jetzt meistens südlich von Bolivia von besondern Leuten, sogenannten Cascarilleros auf die Weise, dass die Bäume umgehauen und zuerst von der abgestorbenen Rinde befreit werden; dann wird die eigentliche Rinde sowohl der Stämme als der Aeste und Zweige abgeschält und theils in der Sonne, theils im Schatten getrocknet. (Nach *Pasteur* sollte man die Chinarinden stets nur im Schatten trocknen, vergl. Umwandlungen des Chinins.) Alle echten Chinarinden enthalten Chinin und Cinchonin und zuweilen noch andere organische Basen, und stammen von verschiedenen Arten des Genus *Cinchona* ab. Die sehr häufig im Handel vorkommenden falschen Chinarinden, welche kein Chinin und Cinchonin enthalten, stammen nicht von *Cinchona*, sondern nach *Weddell* von *Cascarilla* ab. Die Chinarinden von ein und demselben Baume besitzen oft eine ganz verschiedene Farbe, je nachdem sie von dem Hauptstamme oder den Zweigen sind und ihre gewöhnliche Classification in rothe, gelbe, graue und weisse ist deshalb ganz zu verwerfen; auch in ihrem Gehalte an Alkaloiden sind, wie in der neuesten Zeit *Bidtel* nachgewiesen hat, diese Rinden sehr verschieden, indem bei einem Baume die Rinde des Stammes gewöhnlich mehr Chinin und weniger Cinchonin, die Rinde der Zweige dagegen mehr Cinchonin und weniger Chinin enthält. Die dünnen Chinarinden, welche vorzugsweise Cinchonin enthalten, stammen daher oft von den Zweigen, die dickeren Chinarinden, welche vorzugsweise Chinin enthalten und ein ganz anderes Aussehen zeigen, von dem Stamme derselben Cinchonaart ab. — *Bidtel* hat in dieser Beziehung sicher bestimmte Exemplare der *Cinchona lancifolia*, *Mutis* oder *C. angustifolia*, *Ruiz* untersucht und fand, dass 100 Theile der Rinde

des Stammes	2,72	Chinin und	0,313	Cinchonin
der dickeren Zweige .	1,33	" "	2,73	"
der dünneren Zweige .	1,03	" "	1,89	"

enthielten; es scheint daher die von *Mitscherlich* ausgesprochene Vermuthung, dass sich das Cinchonin durch eine Desoxydation des Chinins während des Lebensprocesses der Pflanze bildet, eine Bestätigung zu erhalten. — Nach *Weddell* muss sich die Classification der Chinarinden auf die anatomische Beschaffenheit derselben gründen, indem der anatomische Bau und die chemische Zusammensetzung derselben in einer gewissen Beziehung zu einander stehen. Die Chinarinden zeigen von Aussen unter der Epidermis zunächst die sogenannte Korkschicht, dann die Zellenschicht und endlich die Faserschicht. In der letzteren finden sich eigenthümliche Gefässe oder Canäle, welche je nach der Art der Pflanze verschiedene Säfte führen. *Weddell* nennt den geborstenen abgestorbenen Theil der Chinarinden, der jetzt selten mehr an den in den Handel kommenden getroffen wird, *Periderma*; den darunter befindlichen, aus den erwähnten drei Schichten bestehenden, lebenden Theil, welcher allein nur die wirksamen Bestandtheile der Chinarinden enthält, dagegen *Derma*. Der Bruch dieses Dermas lässt am leichtesten den Werth der Rinden erkennen. Besteht die Bruchfläche einer Rinde aus überall gleichmässig vertheilten, kurzen, gleichsam borstigen Fasern, so ist die Rinde stark chininhaltig (so die Rinde von *Cinchona Calisaya*) und besitzt den höchsten Werth; ist die Bruchfläche mehr glatt, korkartig und herrscht die Zellenschicht vor, so enthält die Rinde fast nur Cinchonin und Gerbsäure und ist weniger werthvoll (so die Rinde von *Cinchona pubescens*); ist die Bruchfläche der Rinde langfaserig, wie bei den sogenannten grauen Chinarinden, so besitzt die Rinde einen mittleren Werth und enthält Chinin und Cinchonin zugleich, doch letzteres in grösserer Menge. In vielen Fällen bleibt aber, wenn man den Werth einer Chinarinde bestimmen soll, nichts anderes übrig, als die Menge der in ihr vorkommenden wirksamen Bestandtheile (Chinin und Cinchonin) quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Behufe hat man viele verschiedene

[illegible] von welchen uns die von *Winkler* mitgetheilte am erwähnungswerthesten [illegible]. Die zu prüfende **Chinarinde** wird fein gepulvert, mit [illegible] Alkohol mehrmals ausgezogen, die vereinigten Auszüge filtrirt und [illegible] angewandten Gewichts der Chinarinde) einem Gemisch gleicher Theile [illegible] und Kalkhydrat unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur [illegible] in Berührung gebracht, bis der Auszug fast ganz farblos geworden [illegible] bei den echten Chinarinden sehr rasch erfolgt. Dann filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, vereinigt das Waschwasser mit der abfiltrirten Flüssigkeit, destillirt hiervon den grössten Theil des Alkohols ab, giesst den Rückstand in eine Schale aus, spült die Retorte mit schwefelsäurehaltigem Wasser nach und macht die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure etwas sauer, erwärmt gelinde und lässt erkalten, wobei sich, im Falle dass Chinovasäure zugegen ist, die letztere absetzt und von der Lösung, die das Chinin und Cinchonin enthält, abfiltrirt wird. Aus der klaren Lösung fällt man durch Ammoniak die beiden Basen, [illegible] das ganze Gemisch zur Trockenheit ein, zieht aus dem Rückstand durch Wasser das schwefelsaure Ammoniak aus und behandelt die nun rein zurückbleibenden zwei Körper Chinin und Cinchonin mit Aether, welcher das Chinin auflöst, das Cinchonin zurücklässt.

Ausser **Chinin** und **Cinchonin** enthalten die Chinarinden noch andere Basen, nach *Pasteur* besonders **Chinidin** und **Cinchonidin** (s. unten), ferner **Chinagerbsäure** (s. S. 291), **Chinaroth** (s. S. 292), **Chinasäure** (s. S. 1[illegible]), **Chinovagerbsäure** (s. S. 29[illegible]), **Chinovaroth** (s. S. 293) und andere nicht wesentliche Bestandtheile.

12. Chinin, Alpha-Chinin, Quinine $= C^{20}H^{12}NO^{2}$ oder $= C^{38}H^{22}N^{2}O^{4}$.

Aequivalent = 162 oder = 310.

Vorkommen und Darstellung: Das Chinin ist neben Cinchonin nur in den echten von *Cinchona* abstammenden Chinarinden aufgefunden worden. Zu seiner **Darstellung** wird die gepulverte Rinde am besten mehrmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser (95 Thle. Wasser und 5 Thle. Schwefelsäure) in gelinder Wärme ausgezogen (*anstatt* Schwefelsäure kann auch Salzsäure angewandt *werden*); die erhaltenen klaren Auszüge werden vereinigt und so lange mit einer Aetznatronlauge vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht (hat man die Rinden mit Salzsäure ausgezogen, so kann man auch mit Kalkbrei fällen). Der Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme und Abschluss des directen Sonnenlichtes getrocknet; dann mit der 10fachen Gewichtsmenge von 90procentigem Alkohol etwa einen Tag lang bei gelinder Wärme digerirt, die erhaltene [illegible] mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach [illegible] angesäuert, mit etwa dem vierten Theil ihres [illegible] Wasser vermischt und der Weingeist durch Destillation [illegible]gen. Der Rückstand wird in eine Schale ausgegossen, einige Zeit zur Entfernung alles Alkohols digerirt, die überschüssige Schwefelsäure durch ein paar Tropfen Ammoniak neutralisirt und das Ganze mehrere Tage ruhig hingestellt. [illegible]scheiden sich dann feine, lockere, einen förm-

lichen Brei bildende Krystalle von schwefelsaurem Chinin aus, während das leichter lösliche schwefelsaure Cinchonin in der Lösung bleibt. Die Krystalle werden auf ein Filter geworfen, von der Mutterlauge möglichst gut durch Pressen befreit, zur vollständigen Reinigung nochmals in heissem Wasser umkrystallisirt, wieder gelöst und aus ihrer Lösung durch Zusatz von Ammoniak oder Natron das reine Chinin gefällt, gesammelt, gewaschen, endlich in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung in Krystallen gewonnen. Oder man fällt die gemeinschaftliche Lösung von schwefelsaurem Cinchonin und schwefelsaurem Chinin durch ein Alkali, wäscht den Niederschlag gut aus und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Aether, welcher das Chinin aufnimmt, das Cinchonin zurücklässt. Die gelbe Königschinarinde giebt das meiste Chinin (vergl. oben).

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das reine Chinin krystallisirt schwierig aus seiner alkoholischen Lösung, besonders beim Vermischen mit etwas Wasser, in farblosen, feinen, seidenglänzenden Nadeln oder Nadelbüscheln. Lässt man seine alkoholische Lösung freiwillig verdampfen, so erhält man es gewöhnlich nur als amorphe harzähnliche Masse. Wird es aus seinen Salzen durch Alkalien gefällt, so bildet es weisse, käsige Flocken, die sich beim Trocknen zusammenballen, fest an das Papier ankleben und eine gelbliche Masse bilden. Das Chinin bedarf zu seiner Lösung 400 Thle. kaltes und 200 Thle. siedendes Wasser, in Alkohol ist es sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, ebenso auch in Kalkwasser, Chlorcalciumlösung, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak etwas auflöslich. Seine Lösungen schmecken intensiv und anhaltend bitter, drehen die Polarisationsebene stark nach links, reagiren schwach alkalisch. Das Chinin phosphorescirt beim Erwärmen im Finstern sehr deutlich, es wird beim Reiben negativ electrisch, enthält 3 Aeq. Wasser, ist also $= C^{20}H^{12}NO^{2} + 3HO$ und behält dieses Wasser theilweise auch in seinen Verbindungen bei (vergl. Modificationen des Chinins). Innerlich genossen wirkt das Chinin, besonders in seinen Salzen als fiebervertreibendes Mittel, in grösseren Quantitäten zuweilen giftig. Es ist der wirksamste Bestandtheil der Chinarinden, wird aber wegen seiner häufigen Anwendung als Arzneimittel und wegen seines hohen Preises sehr vielfach verfälscht. Ein reines Chinin zeigt die im analytischen Anhange mitgetheilten Reactionen.

Methoden empfohlen, von welchen uns die von *Winkler* mitgetheilte am erwähnungswürdigsten scheint. Die zu prüfende Chinarinde wird fein gepulvert, mit 80procentigem Alkohol mehrmals ausgezogen, die vereinigten Auszüge filtrirt und mit (der Hälfte des angewandten Gewichtes der Chinarinde) einem Gemisch gleicher Theile Thierkohle und Kalihydrat unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange in Berührung gebracht, bis der Auszug fast ganz farblos geworden ist, was bei den echten Chinarinden sehr rasch erfolgt. Dann filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, vereinigt das Waschwasser mit der abfiltrirten Flüssigkeit, destillirt hiervon den grössten Theil des Alkohols ab, giesst den Rückstand in eine Schale aus, spült die Retorte mit schwefelsäurehaltigem Wasser nach und macht die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure etwas sauer, erwärmt gelinde und lässt erkalten, wobei sich, im Falle dass Chinovasäure zugegen ist, die letztere absetzt und von der Lösung, die das Chinin und Cinchonin enthält, abfiltrirt wird. Aus der klaren Lösung fällt man durch Ammoniak die beiden Basen, dampft sogleich das ganze Gemisch zur Trockenheit ein, zieht aus dem Rückstand durch Wasser das schwefelsaure Ammoniak aus und behandelt die nun rein zurückbleibenden zwei Körper Chinin und Cinchonin mit Aether, welcher das Chinin auflöst, das Cinchonin zurücklässt.

Ausser Chinin und Cinchonin enthalten die Chinarinden noch andere Basen, nach *Pasteur* besonders Chinidin und Cinchonidin (s. unten), ferner Chinasäure (s. S. 140), Chinagerbsäure (s. S. 291), Chinaroth (s. S. 292), Chinovagerbsäure (s. S. 292), Chinovaroth (s. S. 293) und andere nicht wesentliche Bestandtheile.

12. Chinin, Alpha-Chinin, Quinine = $C^{20}H^{12}NO^{2}$ oder = $C^{38}H^{22}N^{2}O^{4}$.

Aequivalent = 162 oder = 310.

Vorkommen und Darstellung: Das Chinin ist neben Cinchonin nur in den echten von *Cinchona* abstammenden Chinarinden aufgefunden worden. Zu seiner Darstellung wird die gepulverte Rinde am besten mehrmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser (95 Thle. Wasser und 5 Thle. Schwefelsäure) in gelinder Wärme ausgezogen (anstatt Schwefelsäure kann auch Salzsäure angewandt werden); die erhaltenen klaren Auszüge werden vereinigt und so lange mit einer Aetznatronlauge vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht (hat man die Rinden mit Salzsäure ausgezogen, so kann man auch mit Aetzkalkbrei fällen). Der Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme und bei Abschluss des grellen Sonnenlichtes getrocknet; dann mit der 10fachen Gewichtsmenge von 90procentigem Alkohol etwa einen Tag lang bei gelinder Wärme digerirt, die erhaltene Lösung filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert, mit etwa dem vierten Theil ihres Volumens Wasser vermischt und der Weingeist durch Destillation abgezogen. Der Rückstand wird in eine Schale ausgegossen, einige Zeit zur Entfernung alles Alkohols digerirt, die überschüssige Schwefelsäure durch ein paar Tropfen Ammoniak neutralisirt und das Ganze mehrere Tage ruhig hingestellt. Es scheiden sich dann feine, lockere, einen förm-

lichen Brei bildende Krystalle von schwefelsaurem Chinin aus, während das leichter lösliche schwefelsaure Cinchonin in der Lösung bleibt. Die Krystalle werden auf ein Filter geworfen, von der Mutterlauge möglichst gut durch Pressen befreit, zur vollständigen Reinigung nochmals in heissem Wasser umkrystallisirt, wieder gelöst und aus ihrer Lösung durch Zusatz von Ammoniak oder Natron das reine Chinin gefällt, gesammelt, gewaschen, endlich in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung in Krystallen gewonnen. Oder man fällt die gemeinschaftliche Lösung von schwefelsaurem Cinchonin und schwefelsaurem Chinin durch ein Alkali, wäscht den Niederschlag gut aus und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Aether, welcher das Chinin aufnimmt, das Cinchonin zurücklässt. Die gelbe Königschinarinde giebt das meiste Chinin (vergl. oben).

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das reine Chinin krystallisirt schwierig aus seiner alkoholischen Lösung, besonders beim Vermischen mit etwas Wasser, in farblosen, feinen, seidenglänzenden Nadeln oder Nadelbüscheln. Lässt man seine alkoholische Lösung freiwillig verdampfen, so erhält man es gewöhnlich nur als amorphe harzähnliche Masse. Wird es aus seinen Salzen durch Alkalien gefällt, so bildet es weisse, käsige Flocken, die sich beim Trocknen zusammenballen, fest an das Papier ankleben und eine gelbliche Masse bilden. Das Chinin bedarf zu seiner Lösung 400 Thle. kaltes und 200 Thle. siedendes Wasser, in Alkohol ist es sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, ebenso auch in Kalkwasser, Chlorcalciumlösung, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak etwas auflöslich. Seine Lösungen schmecken intensiv und anhaltend bitter, drehen die Polarisationsebene stark nach links, reagiren schwach alkalisch. Das Chinin phosphorescirt beim Erwärmen im Finstern sehr deutlich, es wird beim Reiben negativ electrisch, enthält 3 Aeq. Wasser, ist also $= C^{20}H^{12}NO^{2} + 3HO$ und behält dieses Wasser theilweise auch in seinen Verbindungen bei (vergl. Modificationen des Chinins). Innerlich genossen wirkt das Chinin, besonders in seinen Salzen als fiebervertreibendes Mittel, in grösseren Quantitäten zuweilen giftig. Es ist der wirksamste Bestandtheil der Chinarinden, wird aber wegen seiner häufigen Anwendung als Arzneimittel und wegen seines hohen Preises sehr vielfach verfälscht. Ein reines Chinin zeigt die im analytischen Anhange mitgetheilten Reactionen.

Modificationen: So weit unsere Kenntnisse über die Verwandlungen des Chinins zur Zeit vorgeschritten sind, ergiebt sich, dass diese Basis in dieser Hinsicht jedenfalls einer der merkwürdigsten Körper ist, indem sie durch Einfluss des Sonnenlichtes sowohl, wie durch höhere Temperatur und andere noch nicht ermittelte Umstände leicht in mit verschiedenen Eigenschaften begabte neue Körper übergehen kann, welche entweder dieselbe Zusammensetzung besitzen oder sich nur durch einen Mindergehalt der Bestandtheile von Wasser vom eigentlichen Chinin unterscheiden. Die Metamorphosen des Chinins sind leider noch nicht ganz klar zu überschauen, indem von verschiedenen Chemikern hierüber sehr verschiedene Mittheilungen gemacht worden sind. In Nachstehendem geben wir eine Uebersicht über die in ihrer Zusammensetzung mit dem Chinin übereinstimmenden oder nur durch einen verschiedenen Wassergehalt abweichenden Körper:

1. **Amorphes Chinin, Chinoïdin.** Bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins im Grossen bleibt zuletzt ein harziger, stark bitter schmeckender Rückstand. Wird dieser in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kali vermischt, so scheidet sich eine bräunliche, beim Trocknen zu einer harzigen Masse zusammenbackende Substanz, das sogenannte Chinoïdin aus. Dieses ist vollkommen amorph, in der Kälte spröde und leicht pulverisirbar, wobei es stark electrisch wird. In kaltem Wasser ist es ganz, in warmem wenig löslich; dagegen lösen es verdünnte Mineralsäuren, sowie auch Aether ohne Rückstand auf. Die Ansichten über das Wesen des Chinoïdins sind sehr getheilt. Nach *Winkler* und *Liebig* ist dasselbe ganz wie das Chinin zusammengesetzt, auch in seinen Wirkungen identisch mit dem letzteren und wäre somit als amorphes Chinin zu betrachten; *Mulder* und mehrere andere Chemiker fanden dagegen das Chinoïdin von sehr verschiedener Zusammensetzung und betrachten es als ein Gemenge mehrerer Körper. *Mulder* warnt vor der medicinischen Anwendung desselben, da es als amorpher Körper so leicht verfälscht werden kann und da es noch zu wenig ermittelt ist. *Van Heijningen* hat im Chinoïdin eine besondere Basis (s. Betachinin) neben einem braunen Körper, der ihre Krystallisation verhindert, entdeckt, und in der neuesten Zeit hat *Pasteur* nachgewiesen, dass das Chinoïdin als ein wirkliches Umsetzungsproduct der Basen der Chinarinden (also sowohl des Chinins als des Cinchonins und Chinidins) zu betrachten ist und dass es sich theils bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins, theils beim Trocknen der Chinarinden an der Sonne bilde. Es besteht aus den verschiedenen metamorphosirten Basen der Chinarinden nebst zugleich entstandenen harzigen und gefärbten Substanzen.

2. **Beta-Chinin** $= C^{20}H^{12}NO^2 + 2HO$. Das Beta-Chinin wurde von *van Heijningen* in einer holländischen Sorte von Chinoïdin aufgefunden; es war darin zu 50—60 Procent neben 3 Procent Chinin und 6—8 Procent Cinchonin enthalten. Zu seiner Darstellung zieht man das Chinoïdin mit Aether aus, destillirt von dem Auszuge den Aether ab, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und fällt die mittelst Thierkohle entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak. Der Niederschlag wird gewaschen, in Aether dem $^1/_{10}$ seines Volumens 90procentiger Alkohol zugesetzt worden, gelöst, die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wobei sich eine grosse Menge von Beta-Chinin krystallinisch ausscheidet. Will man das Beta-Chinin vom gewöhnlichen Chinin trennen, so löst man das Gemenge in Schwefelsäure, fällt mit Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag in 90procentigem Alkohol und lässt die Lösung langsam verdampfen. Das Beta-Chinin krystallisirt hierbei heraus, während das gewöhnliche Chinin in der Lösung bleibt. Dieser Körper erscheint in grossen, monoklinoëdrischen, durchsichtigen, schwach alkalisch reagirenden, an der Luft ohne zu zerfallen undurchsichtig werdenden Säulen. Es schmilzt bei 160°, verliert seine 2 Aeq. Krystallwasser und ist dann wie das gewöhnliche wasserfreie Chinin zusammengesetzt; durch Gerbsäure wird es weiss gefällt. Mit den Säuren bildet es stark bitter schmeckende, neutrale und basische Salze, von welchen mehrere in Wasser löslicher sind als die entsprechenden des gewöhnlichen Chinins. Das reine Beta-Chinin bedarf zu seiner Lösung in der Kälte 1500 Thle. Wasser, 45 Thle. Alkohol, 90 Thle. Aether; in der Siedhitze 750 Thle. Wasser und nur 3,7 Thle. Alkohol. — Das **basisch schwefelsaure Beta-Chinin** $= 2(C^{20}H^{12}NO^2), \widehat{HO}, SO^3 + 6$ aq. bedarf nur 350 Thle. Wasser zur Lösung. — Das **oxalsaure Beta-Chinin** $= C^{20}H^{12}NO^2, \widehat{HO}, C^2O^3 +$ aq. kry-

stallisirt in leicht löslichen, perlmutterglänzenden Krystallen. — Das **salpetersaure Beta-Chinin** bildet grosse, platte, glasglänzende Krystalle. Das **basisch Beta-Chinin-Chlorwasserstoff** $= 2 (C^{20} H^{12} N O^2), HCl + 2 aq.$ bildet weisse, durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, welche aus ihrer Lösung durch Chlorplatin gefällt werden und mit letzterem eine Verbindung $= C^{20} H^{12} N O^2, HCl + Pt Cl^2 + 2 aq.$ bilden. — Das Beta-Chinin wurde auch von andern Chemikern schon oftmals aufgefunden, doch lässt sich nicht entscheiden, ob es sich in den Chinarinden schon fertig gebildet findet, oder ob es, was wahrscheinlicher ist, als ein Product der Metamorphose des Chinins, während der Darstellung des letzteren zu betrachten ist. Schon 1833 schieden es *Henry* und *Delondre* aus dem Chinoïdin ab und nannten es Chinidin (nicht zu verwechseln mit dem Chinidin von *Winkler*); später wurde es auch **Cinchotin** oder **Chinotin** genannt. Es soll besonders auch bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den von Neu-Granada in den Handel kommenden Chinarinden zum Vorschein kommen.

3. **Gamma-Chinin** $= C^{20} H^{12} N O^2 + HO$. Lässt man nach *v. Heijningen* frisch gefälltes gut ausgewaschenes Chinin unter öfterem Befeuchten an der Luft liegen, so verwandelt es sich langsam in wohlausgebildete Krystalle, welche auch aus der alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdampfen krystallinisch erscheinen und nur 1 Aeq. Wasser enthalten; auch ihr basisch schwefelsaures Salz enthält nur 1 Aeq. Wasser.

4. **Chinicin.** Fügt man nach *Pasteur* zu dem käuflichen schwefelsauren Chinin etwas Wasser und Schwefelsäure, erwärmt allmälig, so bleibt die Masse selbst nach Verflüchtigung alles Wassers bei niedriger Temperatur geschmolzen und setzt man das Erwärmen im Oelbade (bei einer Temperatur von 120—130°) 3—4 Stunden fort, so bildet sich **schwefelsaures Chinicin**, aus dessen Lösung durch Alkalien das Chinicin als amorphe, wenig gefärbte, zähflüssige Masse gefällt wird. Das Chinicin besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Chinin, doch wendet es die Polarisationsebene nach rechts; es ist in Wasser fast unlöslich, in gewöhnlichem und absolutem Alkohol leicht löslich, vereinigt sich leicht mit Kohlensäure, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, schmeckt bitter und wirkt fiebervertreibend (vergl. bei Chinidin).

Zersetzungen: Das Chinin schmilzt erst bei 150° und erstarrt bei raschem Erkalten zu einer amorphen colophoniumartigen Masse; beim Erhitzen im luftleeren Raume erstarrt es beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur wird es zersetzt und liefert viele ammoniakalische Producte. — Kocht man Chinin mehrere Stunden im geschlossenen Raume bei 240—260° mit Wasser oder destillirt man dasselbe mit Kalihydrat, so geht unter Wasserstoffgasentwicklung eine neue flüchtige Basis über, während ameisensaures Kali zurückbleibt. Die hierbei entstehende Basis ist das **Chinolin** $= C^{18} H^{8} N$ *(Hofmann)* oder $= C^{18} H^{7} N$ *(Laurent)*; sie wird auch **Leukolin, Leukol, Chinoleïn** genannt. Das Chinolin wurde von *Runge* zuerst im Steinkohlentheeröl nachgewiesen; es bildet sich auch bei der Destillation von Cinchonin, Chinidin und Strychnin mit Kalihydrat und geht als öliges Destillat nebst Wasser über; es wird vom Wasser getrennt und durch nochmalige Destillation gereinigt. Das Chinolin ist eine farblose, ölige, das Licht stark brechende, bei —20° noch nicht erstarrende, leicht verfliegende, bei 239° ohne Zersetzung destillirbare, unangenehm bittermandelölähnlich riechende, scharf und brennend schmeckende, stark alkalisch reagirende, in Wasser sehr wenig lösliche, mit Alkohol, Holzgeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von 1,083 spec. Gew. — Das Chinolin kann Schwefel, Phosphor, Harze u. s. w. auflösen, es bringt Eiweiss nicht zum Coaguliren, scheint innerlich genossen giftig zu wirken, giebt mit Chromsäure einen gelben Niederschlag.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Chinolin in eine bitter schmeckende, gelbe, harzige Masse verwandelt. Chlor verwandelt das Chinolin unter Bildung von viel Chlorwasserstoff in eine schwarze harzige Masse; Brom und Jod scheinen ähnlich zu wirken. Salzsäure und chlorsaures Kali wirken eben-

falls heftig auf das Chinolin ein. Kalium verwandelt sich in Chinolindämpfen in Cyankalium; doch müssen alle diese Zersetzungen noch genauer studirt werden. Das Chinolin bildet leicht krystallsirbare, geruchlose, stark bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Salze. Das **schwefelsaure Chinolin** = $C^{18}H^{8}N, \widehat{HO}, SO^{3}$ bildet schöne, weisse, strahlige Krystalle; das **salpetersaure Chinolin** bildet farblose, nadelförmige, an der Luft rasch blutroth werdende Krystalle; das **Chinolin-Chlorwasserstoff** = $C^{18}H^{8}N, HCl$ ist ebenfalls krystallinisch; es giebt mit Chlorquecksilber einen schönen weissen, mit Platinchlorid ($PtCl^{2}$) einen dicken, goldgelben, krystallinischen Niederschlag. Das Chinolin wird mit Chlorkalklösung nicht blau und seine Salze färben das Fichtenholz nicht (vergl. Anilin).

Leitet man in eine Auflösung von Chinin oder schwefelsaurem Chinin Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit rosenroth, später dunkelroth und zuletzt schlägt sich eine bräunliche harzige Masse nieder. Behandelt man schwefelsaures Chinin mit viel Chlorwasser und setzt zu der gelben Lösung Ammoniak, so fällt ein grüner Körper, **Dalleiochin**, zu Boden und aus der grün gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten an der Luft eine rothe Substanz, **Rusiochin**, aus. Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Chlorwasser mit Cyaneisenkalium, so bildet sich eine hell rosenrothe, bald tief roth werdende Flüssigkeit. Behandelt man Chinin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd, so löst es sich mit rother Farbe und es entstehen mehrere neue, jedoch nicht näher untersuchte Producte.

Verbindungen: Das Chinin lässt sich mit den Säuren leicht vereinigen und seine Verbindungen schmecken sehr bitter, wirken innerlich gewöhnlich energischer als das reine Chinin, sind krystallisirbar, sind in Wasser meist schwer, in Alkohol leicht, zuweilen auch in Aether löslich. Die Verbindungen mit den Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Constitutionswasser, die Verbindungen mit den Chloriden, Jodiden u. s. w. erfolgen ohne Wasseraufnahme.

Chinin mit Sauerstoffsäuren:

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Chinin in zwei Verhältnissen. Das **neutrale schwefelsaure Chinin** = $C^{20}H^{12}NO^{2}, \widehat{HO}, SO^{3} + 7$ aq. krystallisirt in kleinen, sauer reagirenden, bitter schmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln. Das **basisch schwefelsaure Chinin** = $2(C^{20}H^{12}NO^{2}), \widehat{HO}, SO^{3} + 6$ aq. ist das gewöhnliche Salz des Handels; es krystallisirt in feinen, zarten, biegsamen, perlmutterglänzenden, weissen Nadeln oder Blättchen; es bedarf zu seiner Lösung 265 Thle. Wasser, 57 Thle. absoluten und 63 Thle. 90procentigen Alkohol; es phosphorescirt beim Erwärmen. **Schwefelsaures Jodchinin, Herapathit** = $C^{20}H^{12}NO^{2}, \widehat{HO}, SO^{3} + J + 6$ aq. entsteht, wenn man 100 Gran neutrales schwefelsaures Chinin in einem Gemenge von 3 Unzen Essigsäure und 2 Drachmen verdünnter Schwefelsäure bei 30° auflöst und die Lösung mit einer warmen Auflösung von 30 Gran Jod in 1150 Gran Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die merkwürdige Verbindung in prachtvoll smaragdgrünen, metallglänzenden, rhombischen, in verdünnter Schwefelsäure und Alkohol leicht, in Aether und Chloro-

form nicht löslichen Blättchen aus. Dieses Salz kann auch in breiten blättrigen Krystallen erhalten werden, welche ein so ausgezeichnetes Polarisationsvermögen besitzen, dass zwei dünne Platten davon (kaum dicker als Blattgold), rechtwinklig auf einander gelegt, das Licht vollkommener abschliessen, als die besten Turmalinkrystalle. Wird das schwefelsaure Jodchinin mit starkem Ammoniak behandelt, so wird es sogleich in eine amorphe, braungelbe, harzige Masse umgewandelt. **Salpetersaures Chinin** ist in Wasser leicht löslich und krystallinisch. **Chlorsaures Chinin** krystallisirt in büschelförmig vereinigten Prismen, zersetzt sich in der Hitze mit Explosion. **Ueberchlorsaures Chinin** $= C^{20}H^{12}NO^2, \widehat{HO}, ClO^7 + 6$ aq. bildet ölige, erst nach einiger Zeit erstarrende Tropfen, im krystallinischen Zustande erscheint es in rhombischen Pyramiden; seine alkoholische Lösung zeigt den schönsten Dichroismus von blau und gelb. Das Salz schmilzt bei 160°, verliert sein Krystallwasser und in höherer Temperatur explodirt es heftig. **Phosphorsaures Chinin** $= 3(C^{20}H^{12}NO^2), 3\,\widehat{HO}, PO^5 + 6$ aq. bildet strahlenförmig gruppirte seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren; analog verhält sich auch das **arsensaure Chinin**, dessen Lösung in Wasser sehr leicht schimmelt. Das **unterschwefligsaure Chinin** $= 2(C^{20}H^{12}NO^2), \widehat{HO}, S^2O^2$ bildet kleine Krystallnadeln, die beim Erwärmen auf 100° zu einem stark electrischen Pulver zerfallen. **Kohlensaures Chinin** $= C^{20}H^{12}NO^2, \widehat{HO}, CO^2$ bildet nach *Langlois* nadelförmige, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche, mit Säuren übergossen aufbrausende, rothes Lackmuspapier bläuende, bei 110° zu Kohlensäure und Chinin zerfallende Krystalle, welche entstehen, wenn man zu in Wasser zertheiltem Chinin so lange Kohlensäuregas leitet, bis eine Lösung erfolgt ist und wenn man diese Lösung an der Luft stehen lässt. **Ameisensaures** und **essigsaures Chinin** krystallisiren in Nadeln. **Baldriansaures Chinin** bildet glänzende, luftbeständige, sehr bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Tafeln oder Nadeln und ist als Arzneimittel empfohlen worden. **Oxalsaures Chinin** krystallisirt in weissen Nadeln. **Harnsaures Chinin** ist eine weisse, blättrige, amorphe Masse. **Cyanursaures Chinin** ist weiss und amorph. **Gerbsaures Chinin**, *Chininum gallotannicum*, fällt bei Zusatz von Gerbsäure zu einer Chininlösung als weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose, in Wasser ganz unlösliche Masse nieder; es ist als Arzneimittel sehr empfohlen worden. **Gallussaures Chinin** erscheint nach *Lintner* in warzigen Anhäufungen ohne deutliche Krystallisation, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schmeckt intensiv bitter. **Neutrales weinsaures Chinin** fällt beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Chinin und neutralem weinsaurem Kali als weisses, in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver nieder, ist $= 2(C^{20}H^{12}NO^2), \widehat{HO}, C^4H^2O^5$ oder $= C^{38}H^{22}N^2O^4, \widehat{HO}, C^4H^2O^5$. Dieses Salz erleidet in der Hitze, indem es schmilzt, höchst merkwürdige Molecularveränderungen, die wir beim weinsauren Cinchonin, welches sich ganz analog verhält, ausführlich mittheilen werden.

Chinin mit Chloriden, Jodiden u. s. w.

Chinin-Chlorwasserstoff = $C^{20}H^{12}NO^2$, HCl krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Wasser schwer löslichen, beim Erwärmen harzartig werdenden Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich. Seine alkoholische Lösung giebt mit Chlorquecksilber (HgCl) einen körnig krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig löslichen Niederschlag = $C^{20}H^{12}NO^2$, HCl + HgCl; mit Chlorplatin einen hellgelben, flockigen, nach einiger Zeit orangegelb und körnig werdenden Niederschlag = 2 ($C^{20}H^{12}NO^2$, HCl) + $PtCl^2$; mit Cyanplatin einen Niederschlag = $C^{20}H^{12}NO^2$, HCl + $PtCy^2$. **Chinin-Jodwasserstoff** = 2 ($C^{20}H^{12}NO^2$), HJ soll sich beim Vermischen von Chinin-Chlorwasserstoff mit Jodkalium als braune harzige Masse ausscheiden; ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht auflöslich. **Chinin-Fluorwasserstoff** bildet feine, weisse, zerfliessliche Nadeln. **Chinin-Schwefelcyanwasserstoff** = $C^{20}H^{12}NO^2$ + HS, CyS erscheint in ziemlich grossen, hellcitrongelben Krystallen; seine Lösung giebt mit Chlor und Cyanquecksilber weisse Niederschläge. **Chinin-Cyaneisenwasserstoff** = $C^{20}H^{12}NO^2$ + HCy, FeCy + 3 aq. ist ein orangegelber krystallinischer Körper, der beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chinin und Cyaneisenwasserstoff zu Boden fällt. *Chininum Ferro-cyanatum*. Unter diesem Namen war schon längst in Italien eine Substanz als vortreffliches Mittel bekannt, welches sich beim Vermengen von Cyaneisenkalium mit schwefelsaurem Chinin und gelindem Erwärmen in grüngelben, bitter schmeckenden, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Krystallen abscheidet. Diese Verbindung konnte *Landerer* nicht erhalten; ihre Zusammensetzung ist noch nicht bekannt; sie wurde zuerst von *Bertazzi* dargestellt. — Setzt man rothes Blutlaugensalz zu einer Auflösung von Chinin-Chlorwasserstoff, so entsteht ein krystallinischer, dem Mussivgold ähnlicher Niederschlag.

13. Cinchonin = $C^{20}H^{12}NO$ oder = $C^{38}H^{22}N^2O^2$.

Aequivalent = 154 oder = 294.

Vorkommen und Darstellung: Das Cinchonin ist bis jetzt nur in den Chinarinden neben dem Chinin und andern weniger wichtigen Basen aufgefunden worden. Seine Darstellung ergiebt sich schon aus dem beim Chinin (s. S. 820) Mitgetheilten; es bleibt zurück, wenn man das Gemenge beider Basen mit Aether behandelt und wird dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; oder es bleibt in der Mutterlauge, aus welcher das schwefelsaure Chinin herauskrystallisirt ist, an Schwefelsäure gebunden. Aus dieser wird es durch Natronlauge nebst dem noch vorhandenen Chinin niedergeschlagen, der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst und zum Erkalten hin-

gestellt, wobei das Cinchonin grösstentheils herauskrystallisirt; beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr Cinchoninkrystalle, während das Chinin in der Lösung zurückbleibt. Chinin und Cinchonin können überhaupt auf diese Weise leicht getrennt werden, dass man sie gemeinschaftlich in kochendem Alkohol auflöst und die Lösung zum Krystallisiren hinstellt, wobei sich immer das Cinchonin zuerst ausscheidet. Die erhaltenen Krystalle werden dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist noch vollständig gereinigt.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das Cinchonin krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in dünnen prismatischen Nadeln oder mässig grossen glänzenden Prismen. Wird es in einem Strome von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas sublimirt, so erhält man es in ausgezeichnet glänzenden, mehr als zolllangen Prismen. Es braucht 2500 Thle. kochendes Wasser zur Lösung, ist in Alkohol schwerer als das Chinin, in Aether, ätherischen und fetten Oelen fast gar nicht auflöslich. Es schmeckt erst nur wenig, hintennach stark und intensiv bitter; wird es im Finstern gelinde erwärmt, so phosphorescirt es lebhaft. Seine Lösungen wenden die Polarisationsebene sehr stark nach rechts. Das Cinchonin bläut geröthetes Lackmuspapier; innerlich genossen wirkt es ähnlich, doch schwächer als das Chinin.

Modificationen: Das Cinchonin scheint wie das Chinin in mehreren verschiedenen Modificationen zu bestehen; doch sind diese Verhältnisse noch weniger bekannt als die des Chinins. Nach *Hlasiwetz* kommt das Cinchonin häufig mit Beta-Chinin (s. S. 822) verunreinigt vor und seine Formel sei wahrscheinlich richtiger $= C^{40}H^{23}N^{2}O^{2}$; doch sei es möglich, dass die verschiedenen, für das Cinchonin gefundenen Formeln verschiedenen Metamorphosen desselben entsprechen.

1. **Amorphes Cinchonin.** Erhitzt man Cinchonin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, so verliert es seine Krystallisationsfähigkeit und wird amorph. In diesem Zustande soll das Cinchonin im käuflichen Chinoïdin (s. S. 822) enthalten sein.

2. **Cinchonicin.** Befeuchtet man nach *Pasteur* schwefelsaures Cinchonin mit wenig Wasser und Schwefelsäure, so schmilzt dasselbe schon bei geringem Erwärmen und bleibt in niedriger Temperatur flüssig, selbst wenn alles Wasser verflüchtigt ist. Erhitzt man auf diese Weise 3—4 Stunden lang auf 120—130°, so entsteht schwefelsaures Cinchonicin, aus dessen Lösung durch Alkalien das reine Cinchonicin in Form eines flüssigen, erst nach längerer Zeit erstarrenden Harzes gefällt wird. Dieses besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Cinchonin, ist in Wasser kaum, in Alkohol sehr leicht löslich, vereinigt sich leicht mit Kohlensäure, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, schmeckt bitter und wirkt fiebervertreibend. Es dreht die Polarisationsebene nur noch wenig nach rechts.

3. **Cinchonidin** (s. beim Chinidin).

Zersetzungen: Wird das Cinchonin erhitzt, so schmilzt es bei 165° ohne Gewichtsverlust und lässt sich in höherer Temperatur im Wasserstoffgasstrome unzersetzt sublimiren. Für sich erhitzt sublimirt nur ein Theil als wollige Masse, während sich ein anderer Theil zersetzt und ammoniakalische Producte entwickelt. Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickelt das Cinchonin, Chinolin (s. S. 823). Durch Chlor, Salpetersäure, Chlorphosphor, Platinchlorid, übermangansaures Kali, Braunstein und Schwefelsäure, sowie durch in Zersetzung begriffenes Emulsin, soll nach *Hlasiwetz* das Cinchonin nicht verändert werden. Hiermit stimmen die Angaben anderer Chemiker nicht vollständig überein. Durch Chlor soll das Cinchonin nach *Pelletier* in eine rothe klebrige Substanz übergeführt werden. Wird das Cinchonin nach *Marchand* mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich **Cinchonetin**, eine dunkel violette, bei durchfallendem Lichte rothgelbe, amorphe, bitter schmeckende Substanz, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist, sich in Alkalien mit purpurrother, an der Luft schmutzig gelb werdender Farbe löst, sich entzünden lässt und mit russender Flamme verbrennt.

Verbindungen: Das Cinchonin kann wie das Chinin leicht mit den Säuren zu krystallinischen, neutralen und basischen, bitter schmeckenden, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen vereinigt werden. Seine Salze zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chininsalzen.

Cinchonin und Sauerstoffsäuren:

Das **neutrale schwefelsaure Cinchonin** = $C^{20}H^{12}NO, \widehat{HO}, SO^3$ krystallisirt in rhombischen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen Octaëdern. Das **basisch schwefelsaure Cinchonin** = $2(C^{20}H^{12}NO), \widehat{HO}, SO^3 + 2$ aq. ist das Salz des Handels; es krystallisirt in zweiflächig zugespitzten, rhombischen Prismen, bedarf zu seiner Lösung 54 Thle. Wasser und $11\frac{1}{2}$ Thle. wasserfreien Alkohol, ist in Aether unlöslich. Etwas über 100° schmilzt es wie Wachs und in höherer Temperatur verwandelt es sich in eine rothe harzige Masse. Wird es aber vor dem Erhitzen mit etwas Schwefelsäure befeuchtet, so geht es in der Wärme in schwefelsaures Cinchonicin über (s. oben). **Salpetersaures Cinchonin** bildet perlmutterglänzende rectanguläre Prismen. **Phosphorsaures und arsensaures Cinchonin** sind schwer in Krystallen zu erhalten. **Chromsaures Cinchonin** bildet ein gelbes amorphes Pulver oder prismatische Krystalle, welche unter heissem Wasser oder Alkohol zu einer zähen gelbbraunen Masse schmelzen. **Ueberchlorsaures Cinchonin** = $C^{20}H^{12}NO, \widehat{HO}, ClO^7$ bildet grosse, luftbeständige, rhomboidale, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 160° schmelzende, in höherer Temperatur explodirende Prismen. Seine Lösungen zeigen einen deutlichen Dichroismus von blau in gelb. **Unterschwefligsaures Cinchonin** bildet feine weisse Krystallnadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. **Kohlensaures Cinchonin** ist sehr schwierig auf analoge Weise rein zu erhalten.

wie das kohlensaure Chinin (s. S. 825). **Ameisensaures Cinchonin** bildet feine, leicht lösliche Krystallnadeln. **Essigsaures Cinchonin** bildet körnige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. **Gerbsaures Cinchonin** ist weiss und in Wasser ganz unlöslich. **Harnsaures Cinchonin** $= C^{20}H^{12}NO, \widehat{HO} + C^5HN^2O^2 + 4$ aq. krystallisirt beim Kochen von frisch gefälltem Cinchonin mit Wasser und Harnsäure und Filtriren der heissen Flüssigkeit in mehreren Linien langen, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen, beim Trocknen undurchsichtig werdenden und zu einem schön schwefelgelben Pulver zerfallenden Prismen. **Oxalursaures Cinchonin** ist weiss und krystallinisch. **Hippursaures Cinchonin** bildet eine amorphe, feste, durchsichtige Masse. **Cyanursaures Cinchonin** krystallisirt in flachen, vierseitigen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslichen, geschobenen Säulen. **Weinsaures Cinchonin** $= 2(C^{20}H^{12}NO), \widehat{HO}, C^4H^2O^5 + 2$ aq. oder $= C^{38}H^{22}N^2O^2, \widehat{HO}, C^4H^2O^5 + 2$ aq. bildet grosse, büschelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystallnadeln.

In der neuesten Zeit hat *Pasteur* höchst merkwürdige Mittheilungen über das Verhalten des weinsauren Cinchonins in höherer Temperatur bekannt gemacht und hat gefunden, dass hierbei nicht allein das Cinchonin in Cinchonicin (s. oben) umgewandelt wird, sondern dass auch die Weinsäure höchst merkwürdige Umwandlungen erleidet, wobei theils eine indifferente Weinsäure, theils wirkliche Traubensäure gebildet wird. Die auf S. 128 geschehene Mittheilung, dass die Traubensäure nicht aus der Weinsäure dargestellt werden könne, ist somit unrichtig. Setzt man nämlich weinsaures Cinchonin einer allmälig gesteigerten Hitze aus, so bildet sich zunächst weinsaures Cinchonicin. Fährt man mit Erhitzen fort, so geht das Cinchonicin in Chinoïdin (s. S. 822) über. Bei 5—6 Stunden langem Erhitzen auf 170° verändert sich aber auch die Weinsäure und verwandelt sich hierbei in **Traubensäure**, welche in allen Beziehungen mit der natürlichen Traubensäure identisch ist, sich auch wie diese in Rechts- und Links-Weinsäure zerlegen lässt. Zugleich mit der Traubensäure entsteht aber eine Weinsäure, welche nicht auf die Polarisationsebene einwirkt, schön krystallisirt und schön krystallinische Salze bildet, sich auch unter keinen Umständen in Rechts- und Links-Weinsäure zerlegen lässt. Diese nennt *Pasteur* **unwirksame** oder **entzwirnte Weinsäure.** Es giebt somit vier verschiedene Weinsäuren, die Rechtsweinsäure, die Linksweinsäure, die Traubensäure und die entzwirnte Weinsäure. *Pasteur* hat hierbei die wichtige Beobachtung gemacht, dass die rechts- und linksdrehenden Körper nur dann in ihren physischen und chemischen Eigenschaften absolut identisch sind, wenn man sie mit (für die Polarisationsebene des Lichtes) unwirksamen Körpern vereinigt. Geschieht aber eine Vereinigung mit wirksamen Körpern, so hört diese Identität auf. Die rechts- und linksweinsauren Salze der wirksamen Alkaloide sind in ihrer Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ganz verschieden. Bereitet man sich **traubensaures Cinchonin**, so erhält man zuerst Krystalle von linksweinsaurem, später von rechtsweinsaurem Cinchonin.

Cinchonin mit Chloriden, Jodiden u. s. w.:

Cinchonin-Chlorwasserstoff $= C^{20}H^{12}NO, HCl$ oder $= C^{38}H^{22}N^2O^2, 2\,HCl$ krystallisirt aus einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung in rhombischen, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Tafeln oder dendritisch verzweigten Nadeln.

Versetzt man die wässerige Lösung des Cinchonin-Chlorwasserstoffes mit einer Platinchloridlösung, so entseht ein hellgelber, fast weisser, in Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag $= C^{20}H^{12}NO, HCl + PtCl^2$. Setzt man zu der Cinchonin-Chlorwasserstofflösung eine Lösung von Quecksilberchlorid (HgCl), so entsteht ein fein krystallinischer, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag $= C^{20}H^{12}NO, HCl + HgCl$. — Leitet man nach *Laurent* Chlorgas in eine warme concentrirte Lösung von Cinchonin-Chlorwasserstoff, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, das **Chlorcinchonin-Chlorwasserstoff** $= C^{38}H^{20}Cl^2N^2O^2, 2\,HCl$. Dieses ist in Wasser und Alkohol schwer auflöslich. Aus seiner Lösung wird durch Alkalien das **Chlorchinon** $= C^{38}H^{20}Cl^2, N^2O^2$ gefällt. Dasselbe ist krystallisirbar und giebt bei der Destillation mit Kalihydrat reines Chinolin. — Behandelt man das Cinchonin-Chlorwasserstoff mit Brom

so bilden sich verschiedene bromhaltige Substitutionsproducte des Cinchonins, besonders **Bromcinchonin** = $C^{38}H^{21}Br, N^2O^2$ und **Dibromcinchonin** = $C^{38}H^{20}Br^2, N^2O^2$. Letzteres krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln.

Cinchonin-Jodwasserstoff = $C^{20}H^{12}NO, HJ$ ist krystallinisch, giebt mit Cyanquecksilber einen weissen käsigen Niederschlag. **Cinchonin-Fluorwasserstoff** = $C^{20}H^{12}NO, HFl$ krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen, wird beim Erhitzen purpurroth und zersetzt sich dann. **Cinchonin-Schwefelcyanwasserstoff** = $C^{38}H^{22}N^2O^2 + HS, CyS$ bildet glänzende Nadeln. **Cinchonin-Cyaneisenwasserstoff** = $C^{38}H^{22}N^2O^2 + 2(HCy, FeCy) + 2aq$. ist gelb und krystallinisch.

14. Chinidin, Cinchonidin = $C^{18}H^{11}NO$ oder = $C^{36}H^{22}N^2O^2$.

Aequivalent = 141 oder = 282.

Ueber das Chinidin, welches zuerst von *Winkler* entdeckt wurde, sind schon die verschiedensten Ansichten ausgesprochen worden. Nach den neuesten Untersuchungen ist das Chinidin hauptsächlich in der *China Bogota* enthalten und wird als schwefelsaures Chinidin dem schwefelsauren Chinin absichtlich beigemengt oder findet sich als Beimengung in demselben. Es soll auch in der *China Maracaibo* und andern Chinarinden vorkommen und ist, wie besonders *Leers* gezeigt hat, ein eigenthümliches Alkaloid. Mehrere Chemiker halten dagegen das Chinidin nur für ein Product der Metamorphose des Chinins und geben ihm die gleiche Formel wie dem letzteren. *Pasteur* behauptet, dass unter dem Namen Chinidin wenigstens zwei verschiedene in den Chinarinden enthaltene Alkaloide zusammengeworfen werden. Das eine derselben, das wirkliche Chinidin, besitze dieselbe Zusammensetzung wie das Chinin, lenke das polarisirte Licht sehr stark nach rechts und wandle sich in höherer Temperatur gleich dem Chinin in Chinicin um. Es sei wasserhaltig und gebe nach der Behandlung mit Chlor auf Zusatz von Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie das Chinin. Das andere Alkaloid nennt *Pasteur* **Cinchonidin**. Dieses besitze im wasserfreien Zustande dieselbe Zusammensetzung wie das Cinchonin, lenke das polarisirte Licht stark nach links ab und gebe mit Chlor behandelt bei Zusatz von Ammoniak keine grün gefärbte Flüssigkeit. In der Wärme erleide es dieselbe Metamorphose wie das Cinchonin und gehe in Cinchonicin über. Das Richtige lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmt aus diesen verschiedenen Angaben herausfinden und wir theilen daher in Nachstehendem das, was bis jetzt über dieses Alkaloid bekannt geworden, mit (vergl. hierüber auch Modificationen des Chinins).

Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Chinidin wird aus der *China Bogota* neben dem Chinin auf die gewöhnliche Weise erhalten. Um dasselbe von letzterem zu trennen, wird es 5—6 Mal aus Alkohol umkrystallisirt und mehrmals mit Aether gewaschen. Es krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, starkgestreiften, harten Prismen, schmeckt weniger bitter als Chinin, löst sich in 2580 Thln. kaltem, 1858 Thln. siedendem Wasser, 12 Thln. Alkohol von 0,835 spec. Gew. und mehr als 100 Thln. Aether (nach *Guibourt* braucht das Chinidin zu seiner Lösung 140—150 Thle. Aether, 45 Thle. absoluten und 150 Thle. 90procentigen Alkohol) auf; seine alkoholische Lösung lenkt das polarisirte Licht stark nach links. Das Chinidin lässt sich zu einem weissen electrischen Pulver zerreiben, es schmilzt bei 175° ohne Ge-

wichtsverlust zu einer weingelben, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; in höherer Temperatur verbrennt es mit stark russender Flamme. Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert es Chinolin (s. S. 823). In Chlorwasser ist es ohne Veränderung auflöslich und nach Zusatz von Ammoniak entsteht keine grüne Färbung wie beim Chinin.

Verbindungen: Das Chinidin ist wie das Chinin verbindungsfähig, bildet krystallisirbare, in Wasser meistens ziemlich leicht lösliche Salze.

Das **neutrale schwefelsaure Chinidin** $= C^{36}H^{22}N^2O^2, \widehat{HO}, SO^3$ krystallisirt in sternförmig gruppirten, langen, seidenglänzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwieriger, in Aether nicht löslichen Nadeln (nach *Guibourt* bedarf es in der Kälte 30—32 Thle. absoluten, 7 Thle. 90procentigen Alkohol und ungefähr 100 Thle. Wasser zur Lösung). Seine Lösungen lenken das polarisirte Licht nach links. Das **salpetersaure Chinidin** krystallisirt in grossen warzenförmigen Krusten. Das **chlorsaure Chinidin** bildet lange, seidenglänzende, büschelförmig gruppirte Prismen, die beim Erhitzen explodiren. Das **oxalsaure Chinidin** ist in Wasser auflöslich und leicht krystallisirbar (das oxalsaure Chinin dagegen ist in Wasser ganz unauflöslich). Das **Chinidin-Chlorwasserstoff** $= C^{36}H^{22}N^2O^2, HCl + 2 aq.$ bildet grosse, rhombische, glasglänzende, in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht, in Aether kaum lösliche Prismen. Das **Chinidin-zweifach Chlorwasserstoff** $= C^{36}H^{22}N^2O^2, 2 HCl + 2 aq.$ erscheint in glasglänzenden, gewölbten, monoklinoëdrischen Krystallen, giebt mit Chlorquecksilber einen Niederschlag $= C^{36}H^{22}N^2O^2, 2 HCl + 2 HgCl$, mit Chlorplatin ($PtCl^2$) einen Niederschlag $= C^{36}H^{22}N^2O^2, 2 HCl + 2 PtCl^2 + 4 aq.$

15. Aricin, Cusconin, Chinovatin, Cinchovatin $= C^{20}H^{12}NO^3$ (?).

Aequivalent = 170.

Das Aricin ist bis jetzt hauptsächlich in unechten Chinarinden, namentlich in der *China de cusco* oder Aricarinde aufgefunden worden; es soll auch in der von *Cinchona ovata* abstammenden *China de Jaën* enthalten sein. Aus diesen Rinden wird es dargestellt, wie das Chinin aus der Königschinarinde.

Es krystallisirt in weissen, glänzenden, durchsichtigen, geruchlosen, bei längerem Liegen im Munde bitter und etwas brennend schmeckenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln.

Wird das Aricin erhitzt, so schmilzt es bei 185—190° zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die zu einer amorphen Masse erstarrt; in

höherer Temperatur zersetzt es sich. Salpetersäure löst es mit grüner Farbe. Das Aricin ist mit den Säuren verbindbar, bildet eigenthümlich bitter schmeckende krystallisirbare Verbindungen, die aber zur Zeit noch wenig bekannt sind. Das **basisch schwefelsaure Aricin** $= 2\,(C^{20}H^{12}NO^{3}), \widehat{HO}, SO^{3}$ (?) bildet eine hornartige durchscheinende Masse, kann jedoch aus einer heissen alkoholischen Lösung auch krystallinisch erhalten werden. Das **neutrale schwefelsaure Aricin** krystallisirt in zarten Nadeln. Die übrigen Verhältnisse dieses Körpers sind noch nicht untersucht worden.

16. Paricin $= C^{46}H^{25}N^{2}O^{6}, HO$ (?).

Aequivalent = 386 (?)

Das Paricin wurde von *Winkler* in der *China de Para (China Jaën fusca)* aufgefunden und durch Extrahiren der fein gepulverten Rinde mit Alkohol, Verdampfen der alkoholischen Auszüge, Behandeln des trockenen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, Fällen der abfiltrirten Lösung mit kohlensaurem Natron, Sammeln und Auswaschen des gefällten Paricins gewonnen.

Das Paricin ist eine ganz amorphe, leichte, lockere, beim Reiben nur wenig electrisch werdende, blassgelbe, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Substanz. Mit den Säuren vereinigt es sich zu nicht krystallisirbaren Salzen. Alle genaueren Angaben über diesen Körper fehlen zur Zeit noch.

Anhang.

Pitoyin soll nach früheren Angaben von *Peretti* in der sogenannten *China Pitoya* enthalten sein. Dasselbe schmecke nur in seinen Verbindungen bitter, schmilzt in höherer Temperatur und verflüchtigt sich theilweise ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Seine Verbindung mit Schwefelsäure krystallisirt in fächerförmig divergirenden farblosen Prismen.

Carthagin soll nach Angaben von *Gruner* in der *China Carthagena* enthalten sein. Es krystallisirt in feinen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Aether ziemlich, in Alkohol leicht löslichen Nadeln; bildet mit Schwefelsäure ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes, dem Aloëbitter ähnlich schmeckendes Salz.

Blanquinin soll in der *China blanca* enthalten sein.

Pseudochinin. In einem Chinaextract unbekannten Ursprungs hat *Mengarduque* eine sehr starke Basis, das Pseudochinin aufgefunden. Dieses neutralisirt die Säuren vollständig, zersetzt die Ammoniaksalze, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether, krystallisirt in unregelmässigen geschmacklosen Prismen, bildet mit Schwefelsäure ein in flachen, kaum etwas bitter schmeckenden Prismen krystallisirendes Salz; wird auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung in Chlorwasser rothgelb.

Basen der Strychnosarten.

Die verschiedenen Arten des Genus *Strychnos* enthalten fast in allen ihren Theilen, besonders in der Rinde, den Samen und den Blättern, ein oder mehrere

Alkaloide, die durch ihre giftigen Wirkungen ausgezeichnet sind. Besonders charakterisirt ist das Genus *Strychnos* durch seinen Gehalt an Strychnin, welches sonst noch in keinen andern Pflanzen aufgefunden worden ist.

17. Strychnin = $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$.

Aequivalent = 334.

Vorkommen und Darstellung: Das Strychnin findet sich wie schon erwähnt in allen *Strychnos*-Arten, besonders in den Samen von *Strychnos Nux vomica*, den sogenannten Krähenaugen oder Brechnüssen; ferner in den Samen von *Strychnos Ignatii*, den sogenannten Ignatiusbohnen; in dem Wurzelsafte der *Strychnos Tieute*-Staude, welche zur Bereitung des fürchterlichen Upasgiftes benutzt wird; in der Rinde von *Strychnos guianensis* (hieraus wird das in Amerika gebräuchliche Curarigift dargestellt); in der Rinde von *Strychnos colubrina* und *ligustrina*, welche unter dem Namen Schlangenholz zuweilen in den Handel kommt. Die Darstellung des Strychnins erfolgt am leichtesten aus den Ignatiusbohnen. Diese werden geraspelt, erst zur Entfernung des in ihnen enthaltenen Fettes mit Aether digerirt und mehrmals mit Alkohol ausgezogen; die alkoholischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Magnesia behandelt, das gefällte Strychnin nach dem Auswaschen mit Wasser durch kochenden Alkohol gelöst und aus der Lösung beim Verdunsten rein erhalten. Oder man wendet gewöhnlich zur Darstellung des Strychnins die Krähenaugen an, bringt diese auf Papier in die heisse Röhre eines Ofens, zerschneidet sie, wenn sie warm und dadurch weich geworden sind, mit einem Messer in kleine Stücke, trocknet diese aus, wobei sie glashart werden, und pulvert sie in einer gewöhnlichen Kaffeemühle. Das erhaltene Pulver wird nun mehrmals mit gewöhnlichem Spiritus ausgekocht, die erhaltenen Auszüge vereinigt und von denselben der Alkohol abdestillirt; die rückbleibende Flüssigkeit wird so lange mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, wodurch Farbstoff, Fett und Pflanzensäuren gefällt werden. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird nebst dem Waschwasser des Niederschlages erst durch Eindampfen concentrirt (so dass von je 16 Unzen Krähenaugen etwa 6—8 Unzen Flüssigkeit übrig bleiben) und dann mit Magnesia (auf je 16 Unzen Krähenaugen 2 Drachmen Magnesia) mehrere Tage digerirt. Der Niederschlag enthält Strychnin und Brucin, nebst

überschüssiger Magnesia; er wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. gut ausgekocht, von dem Auszug der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand sogleich sorgfältig unter Vermeidung jedes Ueberschusses mit sehr verdünnter Salpetersäure gesättigt und die Lösung auf dem Wasserbade langsam concentrirt. Zuerst krystallisirt das salpetersaure Strychnin heraus, während das salpetersaure Brucin (s. Brucin) in der Mutterlauge bleibt; das Strychninsalz wird gesammelt, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, wieder in Wasser gelöst, das reine Strychnin durch ein Alkali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Strychnin gewonnen.

Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Das Strychnin erscheint, wie es aus seinen Salzen durch Alkalien gefällt wird, als amorphe wasserfreie Masse; aus einer mit wenig Wasser vermengten alkoholischen Lösung krystallisirt es in sehr kleinen, weissen, vierseitigen, vierflächig zugespitzten Prismen oder bei raschem Verdampfen als körniges Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt intensiv und anhaltend bitter und wirkt innerlich genossen selbst in kleinen Dosen ausserordentlich giftig; schon 5—10 Minuten nach seinem Genusse erfolgt heftiger Starrkrampf und Tod. Zu seiner Lösung braucht es 2500 Thle. kochendes, 6667 Thle. kaltes Wasser, dagegen nur etwa 20 Thle. Alkohol von 0,889 spec. Gew. In absolutem Alkohol und Aether ist es unauflöslich, in fetten Oelen nur in sehr geringer Menge, ertheilt daher denselben einen bittern Geschmack; in ätherischen Oelen löst es sich dagegen besonders in der Wärme leicht auf. Die Lösungen des Strychnins lenken die Polarisationsebene stark nach links und reagiren sehr bestimmt alkalisch. Die Reactionen des Strychnins siehe im analytischen Anhange.

Umsetzungen und Zersetzungen: Beim Erhitzen schmilzt das Strychnin nicht; bei 312—315° fängt es aber schon an sich zu zersetzen, wobei es unter Ausstossung brauner ammoniakalischer Dämpfe verkohlt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Chinolin (s. S. 823). Leitet man zu einer Strychninlösung, Chlorgas, so fällt augenblicklich ein feiner, weisser, in Wasser ganz unlöslicher Körper, **Chlorstrychnin** = $C^{42}H^{21}Cl,N^{2}O^{4}$ (?) zu Boden. Dieser giebt mit Schwefelsäure ein krystallinisches Salz = $C^{42}H^{21}ClN^{2}O^{4},\widehat{HO},SO^{3}+7$ aq. — Ganz analog wirkt Brom. Durch Zuleiten von mehr Chlorgas tritt eine weitere vollständige Zersetzung ein. Eine warme Auflösung von Strychnin-Chlorwasserstoff

färbt sich beim Zuleiten von Chlorgas rosenroth und aus der Flüssigkeit kann durch Ammoniak ebenfalls Chlorstrychnin gefällt werden. Trockenes Strychnin färbt sich in Chlorgas, Bromdampf oder Joddampf gelb. Reibt man 1 Thl. Strychnin mit $\frac{1}{2}$ Thl. Jod zusammen und behandelt das Gemenge mit kochendem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten, gelbe glänzende Schüppchen von **Jodstrychnin (?)** aus. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Strychnin in der Kälte farblos auf; doch färbt sich die Lösung bei längerem Stehen an der Luft pistaziengrün und beim Erwärmen gelb. Concentrirte Schwefelsäure löst das Strychnin mit rother, allmälig violett werdender Farbe. Uebergiesst man Strychnin, welches mit etwas Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd oder saurem chromsaurem Kali gemengt ist, mit concentrirter Schwefelsäure, die in 100 Thln. etwa 1 Thl. Salpetersäure enthält, so färbt es sich erst prachtvoll blau, dann violett, roth und endlich gelb (vergl. analytischen Anhang). Die hierbei entstehenden Producte sind nicht bekannt. Vermengt man Strychnin mit chlorsaurem Kali und versetzt das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt bei beginnender Reaction mit Wasser und erhitzt zum Kochen, so bilden sich feine, farblose, sauer aber nicht bitter schmeckende, nicht flüchtige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln der **Strychninsäure**, die jedoch noch nicht analysirt worden ist.

Verbindungen: Das Strychnin vereinigt sich als starke Basis leicht mit den Säuren und bildet mit diesen in Wasser meistens lösliche, krystallisirbare, ausserordentlich bitter schmeckende, meistens viel giftiger als das reine Strychnin wirkende Salze. Seine Verbindungen mit den Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Constitutionswasser.

Strychnin mit Sauerstoffsäuren:

Schwefelsaures Strychnin $= C^{42}H^{22}N^2O^4, \widehat{HO}, SO^3 + 7$ aq. krystallisirt in sehr schönen, glasglänzenden, farblosen, vollkommen wasserhellen, an der Luft verwitternden, in Wasser etwas schwer löslichen, theilweise ohne Zersetzung flüchtigen, leicht schmelzenden und unter Abgabe des Krystallwassers wieder erstarrenden, quadratischen Prismen. Man kennt auch ein saures Salz. — Das **salpetersaure Strychnin** $= C^{42}H^{22}N^2O^4, \widehat{HO}, NO^5$ bildet ausgezeichnet schöne, perlmutterglänzende, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte, in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht lösliche, beim Erhitzen unter Aufblähen ohne Feuererscheinung verpuffende Krystallnadeln; es ist officinell. Man kennt auch ein saures Salz, welches in feinen, beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffenden Nadeln krystallisirt. — Das **phosphorsaure Strychnin** $= (C^{42}H^{22}N^2O^4, 2\,HO), \widehat{HO}, PO^5$ bildet halbzolllange, strahlig gruppirte, in Wasser leicht lösliche, sauer reagirende Nadeln, die noch Krystallwasser enthalten. Wird dieses Salz mit Strychnin digerirt, so erhält man grosse rectanguläre Tafeln $= 2\,(C^{42}H^{22}N^2O^4), HO, 2\,\widehat{HO}, PO^5 + 18$ aq. **Kohlensaures Strychnin**

erscheint in kleinen Krystallkörnern. **Ueberchlorsaures Strychnin** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, \widehat{HO}, ClO^{7} + 2$ aq. bildet glasglänzende, rhombische, beim Erhitzen explodirende Prismen. **Jodsaures Strychnin** erscheint in langen Nadeln. **Ueberjodsaures Strychnin** bildet glänzende, rechtwinklige, beim Erhitzen sehr heftig explodirende Prismen. **Chromsaures Strychnin** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, \widehat{HO}, CrO^{3}$ ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in orangegelben Nadeln. **Essigsaures Strychnin** ist schwer krystallisirbar. **Oxalsaures Strychnin** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, \widehat{HO}, C^{2}O^{3}$ krystallisirt ebenfalls schwer; man kennt auch ein saures Salz. **Neutrales weinsaures Strychnin** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, \widehat{HO}, C^{4}H^{2}O^{5} + 4$ aq. bildet zolllange, in Wasser und wässerigem Alkohol leicht lösliche, an der Luft verwitternde, glänzende Krystalle. **Saures weinsaures Strychnin** $= (C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HO), \widehat{HO}, C^{8}H^{4}O^{10} + 6$ aq. ist in Wasser etwas schwerer löslich. **Hippursaures Strychnin** bildet eine feste, weisse, wenig krystallinische Masse. **Gerbsaures Strychnin** ist weiss, amorph, in Wasser fast unauflöslich.

Strychnin mit Chloriden, Jodiden u. s. w.: **Strychnin-Chlorwasserstoff** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HCl + 3$ aq. bildet warzenförmig gruppirte zarte Nadeln, die ihr Wasser schon unter der Luftpumpe verlieren und undurchsichtig werden. Ihre wässerige Lösung giebt mit Chlorplatin einen gelben Niederschlag $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HCl + PtCl^{2}$; mit Cyanquecksilber einen weissen, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten in perlmutterglänzenden vierseitigen Tafeln krystallisirenden Niederschlag $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HCl + 4\,HgCy$. Nach *Kohl* und *Swoboda* ist derselbe $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HCl, HgCy$; mit Chlorquecksilber ebenfalls einen weissen Niederschlag. **Strychnin-Jodwasserstoff** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HJ$ erscheint in kleinen, weissen, in Wasser fast unlöslichen Blättchen. **Strychnin-Fluorwasserstoff** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}, HFl + 3\,HFl + 4\,HO$ bildet vierseitige, sauer reagirende, in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliche, beim Erhitzen roth werdende Säulen. **Strychnin-Schwefelcyanwasserstoff** $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4} + HS, CyS$ bildet wasserhelle, schwer lösliche Nadeln. **Strychnin-Cyaneisenwasserstoff** $= 2(C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}) + 2\,HCy, FeCy + 8$ aq. krystallisirt in hellgelben, in Wasser schwer löslichen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen. **Strychnin-Eisensesquicyanidwasserstoff** $= 3(C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}) + 3\,HCy, Fe^{2}Cy^{3} + 12$ aq. bildet lebhaft glänzende, schön goldgelbe, in Wasser lösliche Krystalle.

18. Brucin, Canimarin $= C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}$.

Aequivalent = 394.

Vorkommen und Darstellung: Das Brucin findet sich gemeinschaftlich mit dem Strychnin hauptsächlich in den Krähenaugen und ausserdem auch in der falschen *Angustura*-Rinde. Seine Darstellung ist schon grösstentheils bei der Darstellung des Strychnins aus Krähenaugen (s. S. 834) mitge-

theilt worden. In der Mutterlauge nämlich, aus welcher das salpetersaure Strychnin herauskrystallisirt ist, bleibt das salpetersaure Brucin zurück. Diese Mutterlauge wird auf dem Wasserbade eingetrocknet, der gummiartige, unkrystallinische Rückstand wieder in Wasser gelöst und mit Magnesia digerirt; der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol von der erhaltenen Lösung abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gesättigt und die Flüssigkeit langsam verdunstet. Gewöhnlich krystallisirt noch etwas salpetersaures Strychnin heraus und aus der von diesem getrennten Mutterlauge wird durch ein Alkali das Brucin gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Brucin gewonnen.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Wird das Brucin aus seinen Salzen durch ein Alkali gefällt, so erscheint es als amorpher weisser Niederschlag. Aus der mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen oder bei raschem Verdampfen in perlmutterglänzenden Blättchen oder blumenkohlähnlichen Aggregaten und enthält dann 8 Aeq. Wasser, ist also im krystallisirten Zustande = $C^{46}H^{26}N^{2}O^{8} + 8$ aq. Das Brucin schmeckt stark und anhaltend bitter, ist geruchlos, wirkt innerlich genossen sehr giftig, doch schwächer als das Strychnin. Es bedarf zu seiner Auflösung 500 Thle. siedendes und 850 Thle. kaltes Wasser. In absolutem und wässerigem Alkohol ist es sehr leicht, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Alkalien nicht auflöslich. Seine alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch und lenkt das polarisirte Licht ungefähr halb mal so stark nach links ab, als das Strychnin. Die Reactionen des Brucins siehe im analytischen Anhange.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Brucin schmilzt beim Erhitzen, verliert erst sein Krystallwasser, erstarrt dann beim Erkalten zu einer wachsähnlichen, farblosen, nicht krystallinischen Masse, wird aber in höherer Temperatur vollständig zersetzt. Leitet man Chlorgas zu in Wasser vertheiltem Brucin, so löst sich letzteres erst auf, die Flüssigkeit wird dann gelb, orange, hellroth und endlich blutroth und aus der blutrothen Flüssigkeit fällt Ammoniak eine harzige, bittere, in Alkohol lösliche Substanz. Trockenes Chlorgas färbt trockenes Brucin röthlich gelb. — Löst man Brucin in Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit in schwachem Alkohol gelöstem Brom, so scheidet sich ein harziger Körper aus und die

von diesem abgegossene Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von **Brombrucin** = $C^{46}H^{25}BrN^2O^8$, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen braungefärbten Nadeln erhalten werden kann. Auch Jod wirkt zersetzend auf das Brucin ein und es bildet sich eine braune, harzartige, in der Kälte pulverisirbare, aus der alkoholischen Lösung in Blättchen krystallisirende Substanz, das **Jodbrucin**. Concentrirte Salpetersäure färbt das Brucin augenblicklich intensiv roth; setzt man Chlorzinn zu, so wird die Färbung schön violett. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Brucin in der Kälte entwickelt sich ein eigenthümliches, nach Reinetten riechendes, mit grüner Flamme brennendes Gas, welches mehrere Chemiker für salpetrigsaures Aethyloxyd halten; nach *Liebig* entweicht beim Erwärmen von Brucin mit Salpetersäure ein mit grüner Flamme brennendes Gas, aus welchem aber ein Körper condensirt werden kann, der schwerer als Wasser ist. Die flüchtigen Producte dieser Zersetzung sind daher noch nicht bestimmt bekannt. Ist die Einwirkung der Salpetersäure beendigt, so setzt sich eine orangegelbe krystallinische Substanz, das **Kokothelin** = $C^{42}H^{22}N^4O^{20}$ ab. Dieses krystallisirt in kleinen, schön gelben Blättchen, löst sich in Ammoniak mit gelber, beim Erhitzen grün und zuletzt braun werdender Farbe; ist sonst nicht genauer untersucht worden. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosenroth, später grüngelb. Schwefelsäure und Bleihyperoxyd oder Braunstein verwandeln das Brucin unter Entwicklung einer brennbaren, flüchtigen, aus zwei verschiedenen Substanzen bestehenden Flüssigkeit (Aldehyd und Holzgeist?) in verschiedene braune oder schwarzrothe, bitter schmeckende, noch nicht bekannte Producte.

Verbindungen: Das Brucin ist eine starke Basis, doch weniger stark als Morphin und Strychnin, welche beiden es aus seinen Verbindungen fällen. Es bildet theils neutrale, theils saure Salze, die im Wasser meistens löslich sind, leicht krystallisiren, sehr bitter schmecken und giftiger wirken als das reine Brucin.

Neutrales schwefelsaures Brucin = $C^{46}H^{26}N^2O^8, \widehat{HO}, SO^3$ + 7 aq. bildet lange, vierseitige, in Wasser leicht lösliche, an der Luft verwitternde Nadeln. **Salpetersaures Brucin** = $C^{46}H^{26}N^2O^8, \widehat{HO}, NO^5$ bildet nach dem Eintrocknen eine gummiartige, nicht krystallisirende Masse; versetzt man aber seine Lösung mit etwas freier Salpetersäure, so krystallisirt ein saures Salz in harten, in Wasser schwer löslichen, beim Erhitzen roth werdenden und unter Feuererscheinung abbrennenden, vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen heraus. **Phosphorsaures Brucin** = $2(C^{46}H^{26}N^2O^8), HO\, 2\widehat{HO}, PO^5$ krystallisirt in, in Wasser leicht löslichen, kurzen, dicken Prismen. **Ueberchlorsaures Brucin** erscheint in glänzenden, blassgelben, in Wasser und Alkohol schwer löslichen, in der Hitze verpuffenden Prismen. **Ueberjodsaures Brucin** krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in der Hitze mit schwachem Geräusch zersetzen.

Brucin-Chlorwasserstoff krystallisirt in langen, dünnen, vierseitigen, schief abgestumpften, luftbeständigen Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Chlorplatin einen gelben Niederschlag $= C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}, HCl + PtCl^{2}$; mit Chlorquecksilber einen weissen, in farblosen Nadeln krystallisirenden $= C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}, HCl + 2\,HgCl$. **Brucin-Jodwasserstoff** bildet durchsichtige, in kaltem Wasser schwer lösliche, rechtwinklige Tafeln. **Brucin-Fluorwasserstoff** bildet kleine, farblose, wohlausgebildete, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Prismen. **Brucin-Schwefelcyanwasserstoff** $= C^{46}H^{26}N^{2}O^{8} + HS, CyS$ erscheint in farblosen, in Wasser ziemlich löslichen Blättchen. **Brucin-Cyaneisenwasserstoff** $= 2(C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}) + 2\,HCy, FeCy$ ist farblos und krystallinisch.

Anhang.

Igasurin. In der neuesten Zeit will *Desnoix* in den Krähenaugen noch eine neue Basis entdeckt haben, welche in der Flüssigkeit bleibe, aus welcher Brucin und Strychnin durch Kalkmilch gefällt worden seien. Das Igasurin soll sich vom Strychnin hauptsächlich durch eine grössere Löslichkeit in Alkohol und Wasser und durch eine andere Krystallform unterscheiden. Gegen Salpetersäure verhalte es sich wie Brucin, unterscheide sich aber von letzterem dadurch, dass es aus seiner mit Weinsäure vermischten Lösung durch zweifach kohlensaures Kali oder Natron in Nadeln ausgeschieden werde, während das Brucin dadurch nicht gefällt wird (s. im analytischen Anhange).

Curarin hat man die giftige Basis genannt, welche sich in einer in Amerika wachsenden Strychnosart findet und welche der wirksame Bestandtheil des *Urari-* oder *Curari*-Giftes sein soll, mit welchem die dortigen Indianer die Pfeilspitzen vergiften. Es ist vielleicht identisch mit dem Strychnin, doch fehlen zur Zeit noch genauere Untersuchungen.

Basen der Melanthaceen.

Die Pflanzen, welche der *Endlicher*'schen Familie der *Melanthaceen* angehören, scheinen häufig organische Basen zu enthalten, doch sind nur wenige derselben etwas genauer untersucht worden.

19. Veratrin $= C^{34}H^{22}NO^{6}$ (?) oder $= C^{30}H^{24}NO^{6}$ (?).

Aequivalent = 288 oder = 266.

Das Veratrin findet sich besonders in der weissen Niesswurz (von *Veratrum album*) neben Jervin (s. dieses) und in den Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), neben Sabadillin (s. dieses). Zu seiner Darstellung digerirt man am besten die mit etwas Alkohol zerquetschten Sabadillsamen mehrmals mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, filtrirt die erhaltenen Auszüge, destillirt von denselben den Alkohol wieder ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und erhitzt sie in einer offenen Schale bis zum Kochen; die wässerige Lösung, welche schwefelsaures Veratrin und Sabadillin enthält wird abfiltrirt, das Ungelöste mit heissem, schwefelsäurehaltigem

Wasser gut ausgewaschen und dann werden aus den sauren Flüssigkeiten durch Natronlauge die Basen gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, mit Aether digerirt, welcher das Sabadillin zurücklässt und nur das Veratrin auflöst, welches beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibt und durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt wird.

Das reine Veratrin erscheint gewöhnlich als amorphes, lockeres, weisses, zartes Pulver oder als farblose, harzähnliche, harte, spröde Masse; es hat sehr wenig Neigung zu krystallisiren; doch erhielt es *Merck* aus seiner alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in langen dünnen Prismen mit rhombischer Basis, und *Fröhner* beobachtete, dass, wenn man eine concentrirte Auflösung des Veratrins in Aether in einem Gläschen mit enger Oeffnung verdunsten lässt, sich das Veratrin in äusserst zarten, schön gruppirten, glänzenden Nadeln absetzt. Noch schönere, plattgedrückte, glänzende, ziemlich lange Nadeln oder Blätter von Veratrin erhält man, wenn man eine concentrirte alkoholische Veratrinlösung sehr rasch mit der 6—8fachen Menge Wasser vermischt, von dem Niederschlage abfiltrirt und die abfiltrirte Lösung langsam verdampfen lässt. Das Veratrin ist in Wasser nur wenig, in Alkohol in jedem beliebigen Verhältnisse wie Gummi und in 10 Thln. Aether auflöslich; es schmeckt scharf und brennend, ist geruchlos, erregt aber, wenn es in Staubform in die Nase gelangt, fürchterliches Niessen und wirkt auch innerlich genossen sehr giftig. Es soll in höherer Temperatur schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig sein.

Wird das Veratrin mit Salpetersäure übergossen, so färbt es sich erst roth, dann gelb. Rauchende Schwefelsäure löst es mit sehr schöner, intensiv rother, bei grosser Verdünnung amethystrother Farbe. Das Veratrin ist mit den Sauerstoffsäuren und Chloriden verbindbar, scheint zuweilen krystallisirende Salze bilden zu können; doch sind dieselben zur Zeit noch fast ganz unbekannt. Das **schwefelsaure Veratrin** krystallisirt in langen schmalen Nadeln. Das **überjodsaure Veratrin** erscheint als harzige, harte, microscopisch krystallinische Masse. Das **Veratrin-Chlorwasserstoff** bildet feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

20. Jervin = $C^{60}H^{45}N^{2}O^{5}$ (?).

Aequivalent = 473.

Das Jervin findet sich neben Veratrin hauptsächlich in der weissen Niesswurz (s. oben). Zu seiner Darstellung

wird die geraspelte Niesswurz mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wird abdestillirt, der Rückstand mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und aus der erhaltenen Lösung durch Natronlauge das Gemenge von Jervin und Veratrin niedergeschlagen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation hingestellt. Es krystallisirt das Jervin leicht heraus, während das Veratrin in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Jervinkrystalle werden gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das reine Jervin krystallisirt leicht, ist in Wasser wenig, in warmem Alkohol leicht löslich, schmilzt in höherer Temperatur zu einer öligen, in noch höherer Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit, lässt sich entzünden und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. Es bildet mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Salze, die aus ihrer Lösung sogleich gefällt werden, wenn man die Säuren im Ueberschusse zusetzt. Hierdurch unterscheidet sich das Jervin besonders von dem Veratrin und lässt sich auch durch Erzeugung dieser schwer löslichen Salze leicht von letzterem trennen.

21. Sabadillin = $C^{20}H^{13}NO^{5}$ (?).

Aequivalent = 187.

Das Sabadillin findet sich neben dem Veratrin in dem Sabadillsamen und wird neben dem Veratrin (vergl. dieses) erhalten, indem es als in Aether unlöslicher Theil zurückbleibt. Man hat lange Zeit an der wirklichen Existenz dieser Basis gezweifelt; doch hat in der neuesten Zeit *Hübschmann* dieselbe wieder dargestellt und gezeigt, dass sie sich vom Veratrin durch ihre Unlöslichkeit in Aether, durch eine geringe Löslichkeit in Wasser, durch das Unvermögen zum Niessen zu reizen und dadurch, dass sie aus ihrer Lösung in Schwefelsäure durch Ammoniak nicht gefällt wird, auf das Bestimmteste unterscheidet.

Das reine Sabadillin krystallisirt in sternförmig vereinigten, kleinen, sechsseitigen, sehr scharf schmeckenden Prismen; es ist farblos, schmilzt bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kochendem Wasser löst es sich ziemlich

leicht, in Alkohol in jedem Verhältnisse, in Aether nicht. Aus der alkoholischen Lösung kann es nicht in Krystallen erhalten werden (?). Es ist eine starke Basis und bildet krystallinische Salze.

Anhang.

Colchicin. Diese Basis ist in dem Samen von *Colchicum autumnale* enthalten und wird aus diesem auf ganz analoge Weise dargestellt, wie das Veratrin aus dem Sabadillsamen. Es bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als amorphe, firnissartige, scharf und bitter schmeckende Masse zurück; vermischt man seine alkoholische Lösung mit Wasser, so krystallisirt es in farblosen Prismen und Nadeln. Das Colchicin reizt nicht zum Niessen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether auf, reagirt schwach alkalisch, bildet mit den Säuren neutrale, bitter und kratzend schmeckende Salze. Durch concentrirte Salpetersäure wird es dunkel violett, blau, grün und endlich gelb gefärbt; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun. Es lässt sich entzünden und brennt mit heller Flamme. Innerlich genossen wirkt es brechenerregend und in grösserer Menge tödtlich.

Basen der Solaneen.

Die Familie der *Solaneen* ist sehr reich an Pflanzen, welche eigenthümliche, giftig wirkende Alkaloide enthalten; doch auch hier lassen unsere Kenntnisse noch ausserordentlich viel zu wünschen übrig. Einige dieser Basen sind flüchtig und werden daher erst später eine Erwähnung finden (s. Nicotin und Hyoscyamin).

22. Solanin = $C^{84}H^{73}NO^{28}$ (?).

Aequivalent = 815.

Das Solanin findet sich in mehreren, vielleicht allen Arten des Genus *Solanum*, besonders in den Beeren von *Solanum nigrum* und *bulbosum*, in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* neben Dulcamarin (s. dieses), ferner in den jungen, alten und faulen Kartoffeln und in besonders grosser Menge in den ausbrechenden Kartoffelkeimen. Zu seiner Darstellung werden die jungen Kartoffelkeime mit verdünnter Salzsäure digerirt, der erhaltene von den Keimen abgepresste Auszug filtrirt und unter Umrühren so lange mit kleinen Portionen von Kalkmilch versetzt, bis eine bleibende alkalische Reaction beobachtet wird. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, oftmals mit 48procentigem Alkohol ausgekocht, die erhaltenen Lösungen so rasch als möglich siedend heiss filtrirt, wo sich beim Erkalten ein Theil des Solanins krystallinisch ausscheidet. Die übrige Flüssigkeit wird zur Entfernung des Alkohols destillirt und aus dem Rückstand ein zweiter Theil Solanin als amorphe klumpige Masse erhalten.

Das Solanin krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in microscopisch kleinen, perlmutterglänzenden, rein weissen Blättchen, oder es wird als hornartige amorphe Masse, sogenanntes **Solaninhydrat** erhalten. Es ist im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten Zustande riecht es wie Wasser, worin Kartoffeln gesotten worden sind; es schmeckt schwach bitter, ekelerregend und bewirkt im Schlunde ein sehr lange bleibendes, unangenehm kratzendes Gefühl. Innerlich genossen wirkt es brechenerregend und in grösseren Dosen giftig. In Wasser ist es wenig, in heissem Alkohol und ätherischen Oelen leichter, in Aether und kaltem Alkohol nur in geringer Menge löslich. Es reagirt alkalisch.

In der Hitze schmilzt das Solanin leicht zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt; in höherer Temperatur wird es braun und liefert ein saures Destillat; es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit orangegelber, bald violett und braun werdender Farbe gelöst. Durch Salpetersäure wird es gelb gefärbt und unter Entwicklung saurer Dämpfe rasch zerstört. Kalilösung entwickelt beim Kochen mit Solanin Dämpfe, die nach Ammoniak riechen.

Das Solanin ist sehr verbindungsfähig und bildet Salze von bitterem, scharfem und kratzendem Geschmack; dieselben sind schwer krystallisirbar und trocknen gewöhnlich nur zu amorphen, gummiartigen Massen ein. Das **schwefelsaure Solanin** ist körnig krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Das **salpetersaure Solanin** zersetzt sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung; das **gerbsaure Solanin** ist krystallinisch, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht auflöslich. Das **Solanin-Chlorwasserstoff** ist leicht löslich und gummiartig; seine Lösung wird durch Chlorplatin, Chlorquecksilber und Chlorgold nicht gefällt; es bildet mit Chlorplatin eine in Wasser sehr leicht lösliche, amorphe, gelblich weisse Verbindung. Genauere Studien über das Solanin und seine Verbindungen sind sehr nöthig.

23. Dulcamarin = $C^{65}H^{50}NO^{29}$ (?).

Aequivalent = 686.

Das Dulcamarin ist nach *Wittstein* neben Solanin in sehr geringer Menge in den sogenannten Bittersüssstengeln (von *Solanum Dulcamara*) enthalten. Zu seiner Darstellung werden die getrockneten Stengel zerkleinert, mehrmals mit Wasser in der Wärme ausgezogen, die wässerigen geklärten Auszüge unter Zusatz von gepulvertem Marmor zum Extract eingedampft, das Extract mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, die Lösung filtrirt und der Alkohol eingedampft. Aus dem

syrupdicken Rückstande scheiden sich bei längerem Stehen körnige Massen von milchsaurer Kalkerde ab; die von diesen abgegossene braune, sauer und bittersüss schmeckende Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, durch Gerbsäure gefällt, der Niederschlag von gerbsaurem Dulcamarin gesammelt, gewaschen, bei gelinder Wärme mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, die Masse auf ein Filter gegossen und mit Wasser nachgewaschen. Die ablaufende Flüssigkeit wird abermals durch Gerbsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit Bleioxydhydrat zu einem Brei angerührt, der Brei auf ein Filter geworfen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, zerrieben und mit 90procentigem Alkohol ausgekocht; die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit scheidet bei langsamem Verdunsten krystallinische Flocken, die sich zu einer weissen Rinde vereinigen, aus. Sie wird von diesen getrennt und zur Trockenheit verdampft, wobei das Dulcamarin als blassgelbe, spröde, harzige, luftbeständige, durchsichtige, beim Erhitzen schmelzende und sich zersetzende, anfangs sehr bitter hintennach anhaltend süss schmeckende, geruchlose, in starkem Alkohol leicht zu einer schäumenden Flüssigkeit, in Wasser und Aether kaum lösliche, in Ammoniak aufquellende, mit Säuren verbindbare Masse zurückbleibt. Genauere Angaben über diese Basis fehlen zur Zeit noch.

24. Atropin = $C^{34}H^{23}NO^{6}$.

Aequivalent = 289.

Das Atropin findet sich in allen Theilen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), besonders in der Wurzel und den Blättern und zwar nach *Schroff* in grösster Menge im Monate Juli. Zu seiner Darstellung wird am besten die im Juli gesammelte Wurzel erst etwas getrocknet, dann zerkleinert, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol extrahirt, von dem Auszug der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur deutlich alkalischen Reaction vermischt, das Gemenge auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft, der trockene Rückstand mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten der alkoholischen Lösung das Atropin gewonnen. Dasselbe wird nochmals in Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdampfen der Lösung in Krystallen gewonnen.

Das Atropin krystallisirt aus der heissen concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten in büschelförmig vereinigten, farblosen, durchsichtigen, glänzenden Prismen; aus der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung erscheint es oft in sehr zarten, lockeren, voluminös verstrickten Nadeln; zuweilen erhält man es auch als amorphe, firnissähnliche Masse. Es ist geruchlos, schmeckt sehr unangenehm bitter und zugleich eigenthümlich scharf metallisch; es erweitert die Pupille des Auges sehr stark und anhaltend, wird medicinisch angewandt und spielt als Heilmittel eine bedeutende Rolle. Innerlich in grösseren Dosen genossen, wirkt es als heftiges Gift; es ist der wirksame Bestandtheil der durch ihre Giftigkeit so berüchtigten Tollkirsche. Das Atropin braucht nur 299 Thle. kaltes und viel weniger heisses Wasser zur Lösung, in Alkohol ist es in jedem Verhältnisse, in Aether weniger löslich. Seine Lösungen reagiren stark alkalisch.

Wird das Atropin erhitzt, so schmilzt es bei 90°, verflüchtigt sich bei 140° theilweise unzersetzt. Werden die Lösungen des Atropins der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so werden sie sehr leicht verändert, es krystallisirt kein Atropin mehr heraus, sondern es bildet sich eine stark alkalisch reagirende, in jedem Verhältnisse in Wasser lösliche, widerlich riechende Substanz, die durch kohlensaures Kali in öligen Tropfen ausgeschieden wird und welche *Berzelius* **Tropin** nannte. — Chlorgas in die Lösungen des Atropins geleitet, erzeugt eine gelbe Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Atropin farblos auf; beim Erwärmen entsteht erst eine rothe, später eine schwarze Flüssigkeit. Salpetersäure zerstört das Atropin sehr schnell und löst dasselbe mit gelber Farbe. Kalilauge entwickelt beim Kochen mit Atropin Ammoniak (und vielleicht flüchtige Basen) und es scheidet sich eine braune harzige Masse aus.

Das Atropin ist im Stande, als starke Basis die Säuren zu sättigen. Die Atropinsalze schmecken und wirken wie das reine Atropin, und da sie sich an der Luft nicht verändern, so sind sie zu medicinischen Zwecken besser als die reine Basis zu empfehlen. Sie sind in Wasser, Alkohol und einem Gemenge von Alkohol und Aether auflöslich, können nach *v. Planta* nur schwer, gewöhnlich gar nicht krystallinisch erhalten werden, geben in ihren Lösungen mit Kali, Ammoniak und kohlensaurem Kali im Uebermaasse wieder lösliche Niederschläge, werden durch Gerbsäure und Pikrinsäure gefällt (vergl. im analytischen Anhange). Das **schwefelsaure Atropin** ist in Wasser leicht löslich und kann nach *v. Planta* nur als amorphe Masse erhalten werden. Das **Atropin-Chlorwasserstoff** $= C^{34}H^{23}NO^{6}, HCl$ soll in feinen weissen Nadeln krystallisiren, nach *v. Planta* ist es amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Goldchlorid einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag $= C^{34}H^{23}NO^{6}, HCl + AuCl^{3}$; mit Chlor-

platin ($PtCl^2$) einen pulverigen, harzartig zusammenbackenden, mit Chlorquecksilber nur in concentrirter Lösung einen weissen käsigen Niederschlag.

25. Daturin = $C^{34}H^{23}NO^6$ (?).

Aequivalent = 289.

Das Daturin findet sich in der *Datura Strammonium* in allen Theilen dieser Pflanze und wird am besten aus den Samen der *Datura* auf genau dieselbe Weise dargestellt wie das Atropin aus der Wurzel der Tollkirsche (vergl. oben).

Das Daturin krystallisirt besonders schön, wenn seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Flüssigkeit hierauf bei gelinder Wärme verdunstet wird. Seine Krystalle sind lebhaft glänzende, farblose Prismen, die sich beim Liegen an der Luft nicht verändern. Nach *v. Planta* hat das Daturin so genau dieselbe Zusammensetzung und die nämlichen Eigenschaften wie das Atropin, dass es mit letzterem als identisch zu betrachten ist; doch ist diese Frage zur Zeit noch nicht ganz erledigt, indem *Schroff* in der neuesten Zeit durch genaue Versuche gezeigt hat, dass das Daturin auf den Organismus gerade einmal so stark einwirkt als das Atropin. 1 Gran Daturin bringt dieselbe Wirkung hervor wie 2 Gran Atropin. Die Art der Wirkungen beider Alkaloide ist sonst gleich; es kann daher zwischen denselben nur eine geringe Verschiedenheit stattfinden. Die Salze des Daturins sollen sehr leicht krystallisiren.

Anhang.

Strammonin. Nach *Trommsdorf* soll das Strammonin neben dem Daturin in dem Samen der *Datura Strammonium* enthalten sein; es krystallisirt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, ohne Zersetzung flüchtigen, in Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslichen, ziemlich langen, spiessigen Krystallen, ist ohne alkalische Reaction und gehört sehr wahrscheinlich nicht zu den organischen Basen, doch müssen genauere Versuche hierüber entscheiden.

Capsicin findet sich nach *Witting* in den Samenhülsen des spanischen Pfeffers (von *Capsicum annum*), ist krystallisirbar, luftbeständig, bildet mit den Säuren krystallinische Salze.

Basen der Ranunculaceen.

Auch die Familie der *Ranunculaceen* ist reich an Pflanzen, welche eigenthümliche organische Basen enthalten, welche wir jedoch alle nur sehr unvollständig kennen.

26. Aconitin = $C^{60}H^{47}NO^{14}$.

Aequivalent = 533.

Das Aconitin findet sich in den verschiedenen Arten von *Aconitum*, namentlich in den Blättern von *Aconitum Napellus*. Es kann aus den Blättern des Eisenhutes auf ganz analoge

Weise gewonnen werden, wie das Atropin aus den Wurzeln der Tollkirsche (vergl. oben).

Das Aconitin fällt als flockiges Pulver nieder, wenn man seine alkoholische Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser giesst; beim Verdunsten seiner Lösungen wird es nur selten krystallinisch, gewöhnlich als amorphe, glasglänzende, durchsichtige, farblose, rissige Masse erhalten. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, scharf und kratzend, erweitert die Pupille vorübergehend, wirkt innerlich genossen ausserordentlich giftig. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösungen reagiren stark alkalisch.

Das Aconitin schmilzt bei 80°, fängt bei 120° an sich zu zersetzen, lässt sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Mit den Säuren vereinigt es sich leicht zu neutralen, nicht krystallisirbaren, scharf und bitter schmeckenden, giftig wirkenden, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, deren Lösungen durch Chlorquecksilber und Gerbsäure gefällt werden. Das **Aconitin-Chlorwasserstoff** ist eine gummiartige Verbindung, deren wässerige Lösung mit Chlorgold einen gelblich weissen Niederschlag $= C^{60}H^{47}NO^{14}, HCl + AuCl^3 + 2\,aq.$ giebt.

27. Delphinin *) $= C^{27}H^{19}NO^2$ (?).

Aequivalent = 211.

Diese noch wenig bekannte Basis findet sich neben Staphisaïn (s. unten) in den Samen von *Delphinium Staphisagria*, den sogenannten Stephanskörnern. Die noch nicht völlig reifen Samen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, aus dem erhaltenen filtrirten Auszug durch Ammoniak die Basen gefällt, der Niederschlag gesammelt, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und abgedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher das Staphisaïn ungelöst lässt, das Delphinin dagegen aufnimmt. Dasselbe bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als weisse, pulverförmige, geruchlose, unangenehm bitter schmeckende, leicht schmelzbare, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, schwach alkalisch reagirende, mit den Säuren nicht sehr krystallinische, bitter und

*) In der allgemeinen Uebersicht auf S. 790, Zeile 16 v. unten steht als Formel für das Delphinin unrichtiger Weise $= C^{27}H^{19}NO^7$ anstatt $C^{27}H^{19}NO^2$, was hiermit berichtigt wird.

scharf schmeckende Salze bildende Masse zurück. Es ist zur Zeit jedoch nur ganz ungenau bekannt.

28. Staphisaïn $C^{32}H^{33}NO^{4}$ (?).

Aequivalent = 271.

Das Staphisaïn ist die in Aether unlösliche Basis der Stephanskörner; es ist jedoch nur von *Couërbe* nach einer Methode erhalten worden, nach welcher nicht erwiesen ist, dass es ein wirklicher Bestandtheil dieser Samen ist; es kann ebenso gut auch ein Zersetzungsproduct des Delphinins sein. Das Staphisaïn ist amorph, gelblich, schmilzt erst bei 200°, ist in Wasser fast unlöslich, schmeckt scharf. Das sind unsere ganzen Kenntnisse über diesen Körper.

Anhang.

Helleborin. Das Helleborin ist von *Bastick* aus der von *Helleborus niger* abstammenden sogenannten schwarzen Niesswurz abgeschieden worden. Es erscheint in weissen, glänzenden, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslichen, kratzend schmeckenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, weder mit Säuren noch mit Basen verbindbaren, neutral reagirenden, beim Erhitzen mit Kali, Ammoniak entwickelnden Krystallen. Durch Schwefelsäure wird es zersetzt und mit rother Farbe gelöst. Salpetersäure wirkt erst in der Hitze darauf ein, bildet jedoch keine Oxalsäure.

Basen aus verschiedenen andern Pflanzenfamilien.

29. Piperin = $C^{70}H^{37}N^{2}O^{10}$.

Aequivalent = 565.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Piperin findet sich in den verschiedenen, von der Pflanzengattung *Piper* abstammenden Pfefferarten. Zu seiner Darstellung zieht man zerkleinerten weissen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, destillirt den Alkohol von den erhaltenen Auszügen ab, digerirt den Rückstand mit einer Lösung von reinem Kalihydrat, welches das vorhandene Harz aufnimmt, wäscht das zurückbleibende von der alkalischen Lösung getrennte Piperin mit Wasser gut aus und reinigt es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das reine Piperin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, gut ausgebildeten, geruch- und geschmacklosen, in Wasser

kaum, in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, wenig, in Alkohol leicht löslichen, monoklinoëdrischen Prismen. Es besitzt keine alkalische Reaction und kann keine Salze bilden; es ist bis jetzt nur mit einigen Chloriden vereinigt worden. Dampft man z. B. ein Gemenge der alkoholischen mit etwas Salzsäure versetzten Lösungen von Piperin und Chlorplatin langsam ein, so erhält man grosse, dunkelorangerothe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle von Chlorplatin-Piperinchlorwasserstoff = $C^{70}H^{37}N^2O^{10}, HCl + PtCl^2$ und auf analoge Weise lässt sich nach *Hinterberger* ein Chlorquecksilber-Piperinchlorwasserstoff = $C^{70}H^{37}N^2O^{10}, HCl + 2\,HgCl + 2$ aq. darstellen. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, gelblich weissen, triklinoëdrischen Prismen.

Umsetzungen und Zersetzungen: Beim Erhitzen für sich schmilzt das Piperin bei 100°, zersetzt sich in höherer Temperatur und liefert ammoniakalische Producte. Destillirt man nach *Cahours* 1 Thl. Piperin mit 2—3 Thln. Natronkalk, so erhält man neben Wasser und einer neutralen aromatisch riechenden Substanz zwei neue flüchtige Basen, von welchen die eine in so geringer Menge gebildet wird, dass sie nicht isolirt werden konnte, während die andere $^9/_{10}$ des ganzen Destillates beträgt. Um diese letztere, das sogenannte **Piperidin** = $C^{10}H^{11}N$, rein zu erhalten, wird das Destillat mit Stücken von Kalihydrat versetzt; es scheidet sich ein leichtes, in allen Verhältnissen in Wasser lösliches Oel ab, das bei der Destillation fast ganz bei 105—108° übergeht und das reine Piperidin ist. Das Piperidin ist eine farblose, stark ammoniakalisch zugleich pfefferartig riechende, sehr ätzend schmeckende, stark alkalisch reagirende, in wässeriger Lösung ganz dem wässerigen Ammoniak gleichende, mit Säuren, Chloriden, Jodiden u. s. w. leicht verbindbare Flüssigkeit. Nach *Anderson* bildet sich das Piperidin auch, wenn man Piperin mit Salpetersäure behandelt und das hierbei entstehende braune, in Kali mit blutrother Farbe lösliche Harz mit Kalilauge kocht, wobei es nebst Wasserdämpfen überdestillirt.

Die Salze des Piperidins sind schön krystallisirbar. Das **Piperidin-Chlorwasserstoff** = $C^{10}H^{11}N, HCl$ krystallisirt leicht in zolllangen, in Alkohol löslichen Nadeln und lässt sich mit Chlorplatin zu einem schön krystallisirenden Salze = $C^{10}H^{11}N, HCl + PtCl^2$ vereinigen. Auch mit Goldchlorid ($AuCl^3$) bildet es eine in kleinen goldgelben Nadeln erscheinende Verbindung. Das Piperidin ist nach *Cahours* eine Imidbasis (vergl. S. 768) und enthält mithin noch ein durch Radicale ersetzbares Aequivalent Wasserstoff; bringt man es daher z. B. mit Jodäthyl in Berührung, so erfolgt eine so heftige Einwirkung, dass, wenn nicht gut abgekühlt wird, die ganze Masse aus dem Gefässe herausfliegt. Es entsteht hierbei **Aethylpiperidin-Jodwasserstoff** = $(C^4H^5)(C^{10}H^{10})N + HJ$ (oder, wenn man das Piperidin als Aethylallylamin = $H, C^4H^5, C^6H^5 + N$ betrachtet, = $C^4H^5, C^4H^5, C^6H^5, N + HJ$, vergl. Uebersicht auf S. 769). Wird das Aethylpiperidin-Jodwasserstoff, welches eine weisse krystallinische Salzmasse darstellt, mit Kalilauge destillirt, so erhält man das reine **Aethylpiperidin** = $C^{14}H^{15}N$ oder **Diäthylallylamin** = $(C^4H^5)^2, (C^6H^5), N$ als ammoniakalisch riechende, bei 128° siedende Flüssigkeit. Dieses lässt sich bei Berührung mit Jodäthyl in der Wärme leicht zu einer harten, leicht krystallisirbaren Salzmasse, dem **Aethylpiperidin-Jodäthyl** = $C^{14}H^{15}N + C^4H^5J$ vereinigen. — Behandelt man das Piperidin mit Jodmethyl und zersetzt die erhaltene Krystallmasse durch Kali, so erhält man das bei 117° siedende **Methylpiperidin** = $C^{12}H^{13}N$, welches in seinen Eigen-

schaften genau mit dem Aethylpiperidin übereinstimmt. Auf ganz analoge Weise lässt sich auch das **Amylpiperidin** = $C^{20}H^{21}N$, eine bei 186° siedende Flüssigkeit, darstellen.

Bringt man das Piperidin mit Schwefelkohlenstoff in Berührung, so entsteht unter Wärmeentwicklung eine Verbindung, das **Schwefelkohlenstoff-Piperidin** = $C^{10}H^{11}N, CS^2$. Dieses krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grossen, monoklinoëdrischen Prismen. Durch salpetrige Säure wird das Piperidin in eine aromatisch riechende, ölige, schwere Flüssigkeit übergeführt. Kocht man gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Piperidin und cyansaurem Kali mit Wasser, so entsteht schwefelsaures Kali und **Piperidinharnstoff** = $C^{12}H^{12}N^2O^2$, welcher in langen Nadeln krystallisirt. Cyansaures Aethyloxyd bildet mit dem Piperidin den **Aethylpiperidinharnstoff** = $C^{16}H^{16}N^2O^2$; cyansaures Methyloxyd den **Methylpiperidinharnstoff** = $C^{14}H^{14}N^2O^2$. Lässt man Chlorbenzoyl auf Piperidin einwirken, so bildet sich ein in schönen farblosen Prismen krystallisirender Körper, das **Benzopiperid** = $C^{24}H^{15}NO^2$. Analog wirkt das Chlorcumyl.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Piperin mit dunkelblutrother Farbe aufgelöst.

30. Berberin = $C^{42}H^{18}NO^9$.

Aequivalent = 436.

Das Berberin wurde zuerst in der Wurzel von *Berberis vulgaris* aufgefunden; es ist hier in den goldgelben Verdickungsschichten der Zellenmembranen der Gefässe und Holzzellen abgelagert. *Wittstein* fand es auch in dem Holze einer mexicanischen *Berberis*-Art. *Solly* entdeckte es in der Wurzel und dem Holze mehrerer indischer *Berberis*-Arten. *Bödecker* fand es neben Columbin (s. S. 354) in der Columbowurzel (von *Menispermum palmatum*) an Columbosäure gebunden und glaubt daraus den Schluss ziehen zu können, dass *Bartling* mit Recht die *Berberideen* und *Menispermeen* zu der Classe der *Cocculinen* vereinigt habe, da ein und dieselbe Pflanzenbasis nicht in Pflanzen verschiedener, zu fern stehenden Pflanzenfamilien gehörenden Pflanzengruppen vorkommen könne. In der neuesten Zeit hat endlich *Perrins* das Berberin in grosser Menge in dem unter dem Namen *Columbo Root* aus Ceylon in den Handel kommenden, von *Coscinium fenestratum* abstammenden sogenannten Columboholze aufgefunden.

Zur Darstellung des Berberins zieht man am besten die dasselbe enthaltenden Pflanzentheile mit kochendem Wasser aus, dampft die dunkelgelben Auszüge zur Extractdicke ein, kocht das erhaltene Extract mehrere Male mit dem 10—12fachen Volumen rectificirtem Alkohol aus, filtrirt siedend heiss, destillirt den Alkohol ab und lässt den syrupdicken Rückstand in der Kälte stehen. Es scheiden sich hierbei unreine Berberinkrystalle aus; diese werden mit kaltem Alkohol etwas gewaschen, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, nochmals zur völligen Reinigung in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und durch Krystallisation gewonnen. — Findet sich das Berberin, wie in der Columbowurzel, an eine Säure gebunden, so bereitet man sich nach *Bödecker* am besten zunächst ein alkoholisches Extract, zieht dieses in der Wärme mit Kalkwasser aus, neutralisirt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, filtrirt den entstehenden amorphen Bodensatz ab, übersättigt die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure und lässt

stehen. Nach einigen Tagen bilden sich Krystalle von Berberin-Chlorwasserstoff; diese werden gesammelt, in Alkohol gelöst, aus der Lösung durch Zusatz von Aether wieder ausgefällt. Das reine gefällte Berberin-Chlorwasserstoff wird mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure digerirt, bis die Salzsäure entwichen ist und das beim Erkalten herauskrystallisirende schwefelsaure Berberin, so lange mit Barytwasser erwärmt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte dunkelrothe Lösung wird zur Fällung der überschüssigen Baryterde erst mit Kohlensäuregas gesättigt, dann sogleich auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, aus der Lösung das Berberin durch Aether gefällt und durch Auflösen in Wasser und Verdampfen der wässerigen Lösung rein erhalten.

Das Berberin krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln $= C^{42}H^{18}NO^{9} + 12\,HO$. Es besitzt in diesem Zustande eine schön gelbe Farbe, ist geruchlos, schmeckt intensiv und anhaltend bitter, löst sich in Wasser, Alkohol und Alkalien, nicht in Aether, mit gelber oder rothgelber, intensiv gelb färbender Farbe auf, ist ohne Reaction.

Das Berberin verliert beim Erwärmen auf 100° nur 10 Aeq. seines Krystallwassers, färbt sich röthlich und ist dann $= C^{42}H^{18}NO^{9} + 2\,HO$, die übrigen 2 Aeq. Wasser lassen sich durch Wärme nicht austreiben. In höherer Temperatur schmilzt es ohne weiteren Gewichtsverlust zu einer harzigen Masse, die sich bei etwa 200° aufbläht, einen Geruch nach angebranntem Horn entwickelt und eine schwer verbrennliche Kohle zurücklässt. Destillirt man das Berberin mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat, so bildet sich viel Chinolin (s. S. 823). Löst man das Berberin in Alkalien auf und lässt man die gelbe Lösung mit der Luft in Berührung, so wird Sauerstoffgas absorbirt und es bildet sich eine braune humusartige Substanz. Kocht man Berberin längere Zeit mit Kalilauge, so verwandelt es sich ohne Ammoniakentwicklung in eine bitter schmeckende Harzmasse. Concentrirte Schwefelsäure löst das Berberin mit olivengrüner Farbe. Salpetersäure verwandelt das Berberin in Oxalsäure und eine gelbe Masse, die sich wie Wachs kneten lässt, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist. Chlorgas zerstört das Berberin und verwandelt es in rothe oder braune Körper. Digerirt man krystallisirtes Berberin mit schwefelhaltigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so fällt eine braunrothe, schwefelhaltige, jedoch noch nicht näher untersuchte Substanz nieder, die in Salzsäure ohne Schwefelwasserstoffgasentwicklung löslich ist und aus der Lösung in kleinen gelbrothen Krystallen anschiesst.

Obschon das Berberin nicht alkalisch reagirt, so lässt es sich doch leicht mit den Säuren, Chloriden u. s. w. zu neutralen, gelben,

krystallisirbaren, in Wasser löslichen Salzen vereinigen, die durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure aus ihrer Lösung gefällt werden, da sie nur in reinem Wasser leicht auflöslich sind. Das **schwefelsaure Berberin** $= C^{42}H^{18}NO^{9}, \widehat{HO}, SO^{3} + HO, SO^{3}$ scheidet sich nach Zusatz von Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von Berberinchlorwasserstoff in feinen, gelben Krystallnadeln aus. Das **salpetersaure Berberin** $= C^{42}H^{18}NO^{9}, \widehat{HO}, NO^{5}$ erscheint in schönen, hellgelben Krystallen. **Chromsaures Berberin** $= C^{42}H^{18}NO^{9} + 2\,CrO^{3}$ ist ein voluminöses, hellgelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver. **Chlorsaures Berberin** $= C^{42}H^{18}NO^{9}, \widehat{HO}, ClO^{5}$ bildet grüne, in reinem Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Berberin-Chlorwasserstoff $= C^{42}H^{18}NO^{9}, HCl + 5\,aq.$ krystallisirt in zarten, röthlichgelben, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln. Die Lösung derselben giebt mit Chlorplatin einen schön gelben Niederschlag $= C^{42}H^{18}NO^{9}, HCl + PtCl^{2}$. Mit Chlorquecksilber vereinigt sich das Berberin-Chlorwasserstoff in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung $= C^{42}H^{18}NO^{9}, HCl + HgCl$ krystallisirt in seidenglänzenden, lebhaft gelben Nadeln und geht beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in die andere Verbindung $= C^{42}H^{18}NO^{9}, HCl + 2\,HgCl$ über. Auch mit Cyanquecksilber bildet das Berberin-Chlorwasserstoff ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz $= C^{42}H^{18}NO^{9}, HCl + HgCy$. Ebenso bildet es mit Glycocoll eine in orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung.

31. Menispermin $= C^{18}H^{12}NO^{2}$ (?).

Aequivalent = 150.

Das Menispermin findet sich neben Cocculin (s. S. 353) hauptsächlich in den Schalen der Kokkelskörner. Diese werden erst mit Alkohol auszogen, der Alkohol von dem Auszug abdestillirt, der Rückstand erst mit kaltem Wasser behandelt und das ungelöst Bleibende mit Wasser mehrmals ausgekocht. Beim Erkalten der siedend heiss filtrirten, mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzten Lösung scheidet sich zunächst das Cocculin in schönen Krystallen aus. Die von diesen abgegossene Flüssigkeit wird durch ein Alkali gefällt, der braune Niederschlag gesammelt, gewaschen, mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und aus der von einer schwarzen ungelöst bleibenden Masse getrennten Lösung durch ein Alkali unreines Menispermin gefällt. Der körnige Niederschlag wird erst durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol gereinigt und dann in Aether gelöst, welcher das eigentliche Menispermin aufnimmt; eine mit dem Menispermin gleich zusammengesetzte Substanz, das Paramenispermin, ungelöst zurücklässt.

Das Menispermin krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, geruch- und geschmacklosen, nicht giftig wirkenden, sehr schwach alkalisch reagirenden, bei 120° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether besonders in der Wärme leicht löslichen, vierseitigen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. Es wird von Salpetersäure in eine gelbe oxalsäurehaltige Masse verwandelt, bildet mit Schwefelsäure ein weisses, in feinen Prismen krystallisirendes Salz, ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Paramenispermin wurde der in Aether unlösliche Theil des rohen Menispermin genannt, der die gleiche Zusammensetzung, wie das rohe Menispermin besitzen soll. Es krystallisirt in vierseitigen, bei 250° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser nicht, in Aether sehr wenig, in absolutem Alkohol leicht löslichen Prismen. Es ist mit Säuren verbindbar, vermag dieselben jedoch nicht zu sättigen.

32. Pelosin = $C^{36}H^{21}NO^{6}$.

Aequivalent = 299.

Das Pelosin, welches wenn seine Formel richtig ist, dieselbe Zusammensetzung wie das Codeïn (vergl. S. 796) besitzt, wurde von *Wiggers* in der amerikanischen Grieswurzel (*Radix pareirae bravae*, von *Cissampelos pareira*) entdeckt. Die zerquetschte Wurzel wird 3—4 Mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die braunen Auszüge werden vereinigt, filtrirt und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit kohlensaurem Natron gefällt, der schmutzig braune Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, getrocknet, wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder aus der Lösung durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und der gut gewaschene und getrocknete Niederschlag endlich mit reinem Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers das reine Pelosin als durchscheinende, harte, spröde, zu einem weissen Pulver zerreibliche, amorphe, leicht schmelzbare, geruchlose, widerlich bittersüss schmeckende, alkalisch reagirende, in Alkohol und völlig wasserfreiem Aether leicht lösliche Masse ab. Das Pelosin hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, es ist in Wasser ganz unlöslich, verwandelt sich darin in eine sehr lockere, leichte, alkalisch reagirende, in Aether unlösliche, pulverförmige Substanz, das Pelosinhydrat = $C^{36}H^{21}NO^{6} + 3\,HO$. Dieses verliert bei 100° sein Wasser und ist dann auch in Aether wieder leicht auflöslich.

Lässt man das Pelosin am Sonnenlichte liegen, so geht dasselbe unter Einwirkung der Luft ziemlich schnell in eine neue, in Aether nicht mehr lösliche Basis, das **Pelluteïn** = $C^{42}H^{21}NO^{7}$ über; es färbt sich hierbei erst gelb, dann braun und behandelt man die gebildete Masse mit heissem absolutem Alkohol, so bleibt eine braune, unlösliche, huminartige Substanz zurück, während sich das Pelluteïn auflöst und beim Verdampfen der Lösung als bräunlichgelbe Masse zurückbleibt. Es giebt mit den Säuren dunkelgelb gefärbte Salze. Wird das Pelosin erhitzt, so schmilzt es erst, bläht sich auf, wird braun, entwickelt nach verbrennendem Brode riechende Dämpfe, lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender stark russender Flamme. Es ist überhaupt ausserordentlich leicht zersetzbar. Concentrirte Salpetersäure zerstört das Pelosin augenblicklich. Leitet man über reines Pelosin, Chlorwasserstoffgas, so verwandelt es sich in ein weisses amorphes Pulver von **Pelosin-Chlorwasserstoff** = $C^{36}H^{21}NO^{6}, HCl$; bleibt dieses an der Luft liegen, so nimmt es ohne feucht zu werden 2 Aeq. Wasser auf und verliert seine pulverige Beschaffenheit. Es vereinigt sich mit Chlorplatin zu einer amorphen, blassgelben, pulverigen Masse = $C^{36}H^{21}NO^{6}, HCl + PtCl^{2}$. **Chromsaures Pelosin** = $C^{36}H^{21}NO^{6}, \widehat{HO}, CrO^{3}$ + aq. ist flockig und hellgelb, zersetzt sich über 100° erhitzt in Chinolin (s. S. 823) und Spirol, während Chromoxyd zurückbleibt. — Andere Verbindungen sind dagegen bis jetzt nicht dargestellt worden.

33. Bebeerin, Bebirin = $C^{38}H^{21}NO^{6}$.

Aequivalent = 311.

Das Bebeerin findet sich in der im Handel vorkommenden Bebeerurinde, welche nach den gewöhnlichen Annahmen von der in die Familie der *Laurineen* gehörenden *Nectandra Rhodiei*; nach *Batka*, von *Myrospermum peruiferum* abstammt. Es besitzt die nämliche Zusammensetzung wie das Thebaïn (vergl. S. 800). Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug concentrirt, die eingedampfte dicke Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Gypse abfiltrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Der dunkelgraue Niederschlag wird gewaschen, feucht mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zusammengerieben, das Gemenge auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol von der erhaltenen Lösung abdestillirt, die zurückbleibende harzige Masse getrocknet, zerrieben und mit viel Aether übergossen; das Bebeerin löst sich dann auf und bleibt beim Verdampfen jedoch noch nicht ganz rein zurück; ungelöst von dem Aether soll eine andere Basis (s. unten Sipeerin) zurückbleiben. Das so erhaltene

unreine Bebeerin wird in Essigsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit überschüssiger Bleizuckerlösung versetzt und die gemengten Flüssigkeiten durch Kali gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Bebeerin-Bleioxyd wird ausgewaschen, getrocknet und mit viel Aether ausgezogen; die filtrirten ätherischen Auszüge werden destillirt, das zurückbleibende Bebeerin in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren allmälig in kaltes Wasser gegossen, wobei das reine Bebeerin als dickes flockiges Pulver niederfällt. Es wird ausgewaschen und getrocknet.

Das Bebeerin ist ein rein weisses, amorphes, geruchloses, sehr bitter schmeckendes, bei 180° ohne Veränderung zu einer glasigen Masse schmelzendes, alkalisch reagirendes, in Wasser nur sehr wenig, in Aether leichter, in Alkohol in jedem Verhältnisse lösliches Pulver.

Das Bebeerin bildet mit den Säuren nicht krystallisirbare, gelb gefärbte Salze, welche als Fiebermittel anstatt der Chininpräparate empfohlen worden sind, jedoch erst in grossen Dosen wirken. Das **Bebeerin-Chlorwasserstoff** ist amorph, giebt mit Chlorplatin einen gelblichweissen Niederschlag = $C^{38}H^{21}NO^{6}.HCl + PtCl^{2}$, mit Chlorquecksilber einen weissen, der sich beim Kochen mit Wasser in eine grüne harzige Masse umwandelt. Auch mit den reinen und kohlensauren Alkalien, mit Gerbsäure, Goldchlorid u.s.w. giebt die Lösung des Bebeerin-Chlorwasserstoffes Niederschläge. — In hoher Temperatur wird das Bebeerin zerstört und verkohlt. Salpetersäure verwandelt dasselbe in eine gelbe harzige Masse.

Sipeerin, Sepirin soll eine zweite, in der Bebeerurinde vorkommende Basis sein, und als eine in Aether unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, harzige, durchsichtige, dunkelrothbraune Masse erscheinen, die mit den Säuren harzige Salze bilde.

34. Harmalin *) = $C^{26}H^{14}N^{2}O^{2}$.

Aequivalent = 214.

In den Schalen und der darunter liegenden Membran der Samen von der in die Familie der *Rutaceen* gehörenden Steppenraute *(Peganum Harmala)* hat *Fritzsche* zwei interessante Pflanzenbasen, das Harmalin und das Harmin, fertig gebildet gefunden. Die gepulverten Samen werden mit essigsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der gefärbte Auszug beinahe mit kohlensaurem Natron gesättigt und nach und nach mit Kochsalz gefällt. Hierdurch werden Harmalin und Harmin vollständig in Verbindung mit Chlorwasserstoff niedergeschlagen; der Niederschlag wird gesammelt, mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen, in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt, die filtrirte Flüssigkeit auf 50—60° erwärmt und derselben allmälig unter starkem Umrühren etwas Ammoniak zugesetzt, wodurch zuerst das Harmin in microscopisch-krystallinischen Nadeln gefällt wird, während sich erst nachher das Harmalin in Blättern ausscheidet, wenn man überschüssiges Ammoniak zufügt. Auf diese Weise erhält man beide Basen noch etwas unrein.

*) In der allgemeinen Uebersicht auf S. 790 ist Zeile 8 v. unten Harmalin = $C^{26}H^{14}N^{2}O^{2}$ und Zeile 7 v. unten Harmin = $C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$ zu lesen.

Darstellung, Eigenschaften, physiologisches Verhalten: Die Darstellung des rohen Harmalins ergiebt sich aus dem eben Mitgetheilten. Um aber das auf obige Weise ausgefällte Harmalin zu reinigen, vertheilt man es in Wasser, setzt tropfenweise Essigsäure hinzu, bis der grösste Theil gelöst ist, filtrirt, verdünnt mit Wasser und fällt die abfiltrirte Lösung mit salpetersaurem Natron, Kochsalz oder Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag wird gesammelt, in warmem Wasser gelöst, mit Thierkohle digerirt, bis die Flüssigkeit schwefelgelb ist und dann wird aus derselben durch Zusatz von Kali in der Wärme und bei möglichstem Abschluss der Luft das Harmalin gefällt und kann bei abgehaltener Luft aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Harmalin krystallisirt gewöhnlich in breiten, schuppigen, perlmutterglänzenden, an der Luft sehr schnell braun werdenden, oft sehr grossen Blättern. Bei völligem Abschlusse der Luft kann es in grossen, farblosen, rhombischen Pyramiden erhalten werden. Es ist in Wasser schwer, in Aether und ätherischen Oelen wenig, in heissem Alkohol sehr leicht auflöslich. Seine concentrirte alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Das Harmalin ist geruchlos und fast geschmacklos, es färbt den Speichel gelb.

Umsetzungen und Zersetzungen: Beim Erhitzen verflüchtigt sich nur ein kleiner Theil des Harmalins unzersetzt, der grösste Theil geht in neue nicht untersuchte Producte über. Lässt man das Harmalin in weingeistiger Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt, so bildet sich eine schön purpurrothe, flockige, basisch reagirende Substanz, das **Porphyrharmin, Harmala.** Wird das Harmalin mit wenig Salpetersäure erwärmt, so bildet sich eine neue, in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, das **Leukoharmin** (dieses ist nach *Fritzsche* identisch mit dem Harmin, s. dieses). Versetzt man 1 Thl. Harmalin mit 6—8 Thln. 80procentigem Alkohol, 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. mässig concentrirter Salpetersäure, erhitzt kurze Zeit zum Sieden und kühlt rasch ab, so erhält man das schwefelsaure Salz des **Nitroharmalidins, Chrysoharmins** = $C^{26}H^{13}(NO^4)N^2O^2$. Aus diesem Salze wird durch ein Alkali das reine Nitroharmalidin gefällt. Dieses krystallisirt in hellgelben, sehr feinen, prismatischen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter, in Alkohol und heissen ätherischen Oelen sehr leicht, in Aether wenig löslichen, wie das reine Harmalin, Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibenden Krystallen.

Mit den Säuren und Chloriden ist das Nitroharmalidin leicht verbindbar. Das **schwefelsaure Nitroharmalidin** = $C^{26}H^{13}(NO^4)N^2O^2, \widehat{HO}.2SO^3 + HO$ ist gelb und krystallinisch. Das **Nitroharmalidin-Chlorwasserstoff** = $C^{26}H^{13}(NO^4)N^2O^2,HCl$ bildet feine, gelbe, prismatische Krystalle, deren wässerige

Lösung mit Chlorplatin einen hellgelben, flockigen, dann dunkler und krystallinisch werdenden Niederschlag = $C^{26}H^{13}(NO^4)N^2O^2, HCl + PtCl^2$ giebt. Das Nitroharmalidin kann sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Metalloxyden und andern Körpern vereinigen. Mit Silberoxyd bildet es eine braunrothe, gallertartige, mit salpetersaurem Silberoxyd eine hellgelbe krystallinische und eine körnige orangerothe, mit Steinöl eine in hellgelben Nadeln krystallisirende, mit Blausäure ebenfalls eine krystallinische, in höherer Temperatur sich zersetzende Verbindung u. s. w.

Verbindungen: Das Harmalin ist sehr verbindungsfähig und bildet schwefelgelbe, rein bitter schmeckende, in reinem Wasser meistens lösliche, in Wasser, welches Säuren, Kochsalz, Salpeter und andere Körper aufgelöst enthält, fast ganz unlösliche Salze.

Harmalin mit Sauerstoffsäuren:

Schwefelsaures Harmalin = $C^{26}H^{14}N^2O^2, \widehat{HO}, SO^3$ bildet gelbe strahlige Krystalle, die sich mit mehr Schwefelsäure zu einem sauren Salze vereinigen lassen. **Salpetersaures Harmalin** krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. **Neutrales chromsaures Harmalin** = $C^{26}H^{14}N^2O^2, \widehat{HO}, CrO^3$ scheidet sich gewöhnlich als Oel aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; es ist in Wasser sehr schwer löslich. **Zweifach chromsaures Harmalin** = $C^{26}H^{14}N^2O^2, \widehat{HO}, 2\,CrO^3$ fällt in orangerothen Krystallbüscheln nieder, ist in Wasser nicht, in siedendem wässerigem Alkohol etwas löslich. In der Hitze zerfällt es zu Harmin (s. dieses), welches sublimirt, und zu einem chromhaltigen Rückstande. **Oxalsaures Harmalin** krystallisirt in Nadeln.

Harmalin mit Chloriden, Cyaniden u. s. w.

Harmalin-Chlorwasserstoff = $C^{26}H^{14}N^2O^2, HCl + 4\,aq.$ bildet feine, gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° vollständig, färbt sich in Berührung mit Ammoniak augenblicklich braun. Seine Lösung giebt mit Chlorplatin krystallinische, gelbe, in Wasser unlösliche Blätter = $C^{26}H^{14}N^2O^2, HCl + PtCl^2$. Auch durch Chlorquecksilber wird sie in hellgelben Flocken oder zarten Nadeln gefällt. **Harmalin-Jodwasserstoff** = $C^{26}H^{14}N^2O^2, HJ$ bildet grosse, in Wasser sehr schwer lösliche, citrongelbe Krystalle. **Harmalin-Schwefelwasserstoff** bildet feine, prismatische, ausserordentlich leicht zersetzbare Krystalle. **Harmalin-Cyanwasserstoff, Hydrocyanharmalin** = $C^{26}H^{14}N^2O^2, H(C^2N)$ ist direct darstellbar, krystallisirt in dünnen, rhombischen, luftbeständigen, bei 180° sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zu Blausäure und Harmalin zerfallenden Tafeln. Es besitzt wie das reine Harmalin die Fähigkeit, sich mit Säuren, Chloriden u. s. w. zu vereinigen, spielt also die Rolle einer gepaarten Basis, bildet farblose, doch sehr leicht zersetzbare Verbindungen. Wird es mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, so verwandelt es sich in eine purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein purpurrothes, mit Ammoniak grün werdendes Pulver abscheidet. **Harmalin-Cyaneisenwasserstoff** ist krystallinisch. **Harmalin-Schwefelcyanwasserstoff** bildet feine, hellgelbe, seidenglänzende Krystallnadeln, die sich leicht in siedendem Wasser lösen.

35. Harmin = $C^{26}H^{12}N^2O^2$.

Aequivalent = 212.

Das Harmin findet sich wie schon erwähnt wurde neben dem Harmalin in den Samenhüllen der Steppenraute, doch in etwas geringerer Menge. Seine Darstellung ergiebt sich aus dem oben Mitgetheilten. Es bildet sich auch, wenn Harmalin mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird oder wenn chromsaures Harmalin einer Destillation unterworfen wird (vergl. oben); es steht daher jedenfalls zu dem Harmalin in naher Beziehung. Ganz frei von Harmalin erhält man das Harmin durch Auflösen in Alkohol und einer hinreichenden Menge von Essigsäure, Vermischen der heissen Lösung mit Ammoniak, raschem Abkühlen und sofortigem Abgiessen der Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen, welche reines Harmin sind.

Das Harmin, früher auch Leukoharmin genannt, krystallisirt in farblosen, glänzenden, sehr spröden, das Licht stark brechenden, fast ohne Zersetzung sublimirbaren, rhombischen Säulen oder Nadeln. Aus seinen Salzen wird es in der Kälte durch Alkalien erst als ölige, langsam krystallinische Masse, in der Wärme dagegen sogleich krystallinisch gefällt.

Das Harmin ist beständiger als das Harmalin. Es bildet mit Schwefelsäure ein neutrales und ein saures, in Nadeln krystallisirendes Salz, ebenso auch mit Chromsäure. Es ist jedoch eine etwas schwächere Basis als das Harmalin und im Allgemeinen sind seine Verbindungen farblos und von rein bitterem Geschmack. Das **Harmin-Chlorwasserstoff** = $C^{26}H^{12}N^2O^2$, HCl + 4 aq. erscheint in feinen Nadeln, die mit Chlorplatin eine Verbindung = $C^{26}H^{12}N^2O^2$, HCl + $PtCl^2$ bilden.

36. Caffeïn, Theïn, Psoraleïn, Guaranin = $C^{16}H^{10}N^4O^4$.

Aequivalent = 194.

Vorkommen und Darstellung: Das Caffeïn ist bis jetzt schon in mehreren verschiedenen Pflanzen aufgefunden worden und hat je nach seiner Abstammung verschiedene Namen erhalten. Es findet sich in den Samen und Blättern des Caffeebaumes, *Coffea arabica*, und zwar in den Samen zu 0,8 bis 1 Procent, in den Blättern, die jetzt im getrockneten und gerösteten Zustande als billiges Surrogat für Thee oder Caffee dienen, jedoch kein Fett und Zucker wie die Bohnen enthalten, zu 1,15 — 1,25 Procent. Als Theïn wurde es

ferner in dem Thee, den Blättern von *Thea chinensis* entdeckt. Guter Schwarzthee enthält 1,97—2,13 Procent davon. Auch in dem sogenannten Paraguaythee, den Blättern von *Psoralea glandulosa* oder *Ilex paraguariensis* ist es zu 1,23 Procent enthalten und endlich wurde es auch als Guaranin aus den Früchten der in Südamerika wachsenden *Paullinia sorbilis* abgeschieden.

Die Darstellung des Caffeïns kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Nach *Versmann* mischt man am besten 10 Pfund gepulverten Caffee oder getrocknete Caffeeblätter mit 2 Pfund Kalkhydrat, extrahirt das Gemenge in einem Verdrängungsapparate vollständig mit 80procentigem Alkohol, destillirt von den erhaltenen Auszügen den Alkohol ab, befreit die zurückbleibende Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Fette, verdunstet sie und erhält Krystalle von unreinem Caffeïn. Diese werden abgepresst, in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wird das Caffeïn ganz rein erhalten. *Wittstein* empfiehlt diese Methode ebenfalls. Oder man unterwirft alten unbrauchbaren Thee in einem Apparate, wie er zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure (s. S. 231) benutzt wird, einer Sublimation, wobei das Caffeïn so rein sublimirt, dass es schon durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden kann.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Aus der wässerigen Auflösung krystallisirt das Caffeïn mit Krystallwasser in ausgezeichnet schönen, strahlig von einem Punkte ausgehenden, sehr langen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen Haaren, Nadeln oder dünnen sechsseitigen Prismen, welche sehr schwer zerreiblich sind, bei 120° unter Verlust ihres Krystallwassers matt und glanzlos werden, sich in Wasser ziemlich leicht, dagegen nur in 158 Thln. Alkohol und in 298 Thln. Aether auflösen. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirt das Caffeïn wasserfrei in feinen Nadeln und braucht dann im gepulverten Zustande zu seiner Auflösung 98 Thle. Wasser, 97 Thle. wasserfreien Alkohol und 194 Thle. Aether. In der Siedhitze ist es leichter löslich. Das Caffeïn ist schwerer als Wasser, ohne Geruch, von schwach bitterem Geschmack. Innerlich genossen bewirkt es in etwas grösseren Dosen Kopfschmerz, Herzpochen, Zittern,

Schwindel u. s. w. Es ist der aufregende Bestandtheil des Caffees und Thees, welche beiden Getränke nicht als wirkliche Nahrungsmittel betrachtet werden können. Das Caffeïn schmilzt bei 177,8° und sublimirt bei 184,7° unverändert in nadelförmigen Krystallen. An der Luft lässt es sich entzünden und verbrennt mit Flamme ohne Rückstand.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Caffeïn erleidet einige interessante Zersetzungen, wie besonders *Rochleder* gezeigt hat. Behandelt man mit Wasser zu einem dicken Brei angerührtes Caffeïn mit Chlor, so erzeugt sich, indem die Basis verschwindet, je nach kürzerer oder längerer Dauer der Einwirkung, ein Gemenge verschiedener Substanzen; es bildet sich eine Flüssigkeit, die ähnlich einer Alloxanlösung auf der Hand purpurne Färbung hervorbringt und die mit Eisenvitriol und einem Alkali prachtvoll indigblau wird. *Rochleder* hat folgende Zersetzungsproducte beobachtet:

1. **Amalinsäure** = $C^{12}H^{7}N^{2}O^{8}$. Leitet man in mit Wasser zu einem Brei zertheiltes Caffeïn nur so lange Chlorgas, dass noch etwas Caffeïn unzersetzt bleibt, verdampft die erhaltene Lösung, so scheiden sich zunächst körnige Krystalle von Amalinsäure aus. Diese werden durch Auskochen mit siedendem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser gereinigt. Die Amalinsäure krystallisirt in grossen, farblosen, in absolutem Alkohol und kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser schwer löslichen, dem Alloxantin ähnlichen, Lackmuspapier schwach röthenden, auf der Haut rothe Flecke hinterlassenden Krystallen.

Die Amalinsäure bildet mit Kali, Natron und Baryt dunkelveilchenblaue Verbindungen, durch Eisenoxydulsalze und Alkalien wird sie schön dunkel indigblau gefärbt. Sie reducirt die Silberoxydsalze. Lässt man die Krystalle der Amalinsäure an der Luft liegen, so färben sie sich rosenroth und befeuchtet man sie zugleich mit Ammoniak, so geht die rothe Färbung erst in violett und dann in braun über und löst man diese Masse in warmem Alkohol oder in Wasser von 90°, so erhält man beim Erkalten zinnoberrothe, vierseitige, auf zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflectirende, dem Murexid (s. S. 637) ähnliche Krystalle von **Murexoïn** = $C^{36}H^{23}N^{10}O^{18}$, welche durch Kali und durch Verdampfen ihrer Lösung entfärbt werden. *Rochleder* glaubt, dass die Amalinsäure aus einer im Caffeïn vorkommenden Atomgruppe = $C^{12}H^{4}N^{2}O^{4}$, welche er Bielursäure nennt, entstehe. Wird die Amalinsäure erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkeln Flüssigkeit und löst sich dann in Wasser mit violetter Farbe; in höherer Temperatur entweicht Ammoniak und es entsteht ein öliger und ein krystallinischer Körper.

2. **Chlorcaffeïn** = $C^{16}H^{9}ClN^{4}O^{4}$ bildet sich zugleich mit der Amalinsäure und scheidet sich aus der, von den Krystallen der letzteren getrennten Flüssigkeit in weissen leichten Flocken und Rinden ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es als leicht voluminöse Masse, aus Alkohol in Nadeln erhalten. Es zerfällt bei längerer Einwirkung von Chlor, in Chlorcyan, Methylamin und Amalinsäure.

3. Methylamin (s. S. 562). Dampft man die Mutterlauge, aus welcher sich die Amalinsäure und das Chlorcaffeïn ausgeschieden haben, bis auf den vierten Theil ihres Volumens ein, so krystallisirt Methylamin-Chlorwasserstoff in grossblättrigen, fettig anzufühlenden Krystallen heraus. *Rochleder* glaubte zuerst, dass diesen Krystallen eine besondere Basis, das Formylin, zu Grunde liege.

4. Chlorcyangas. Während des Eindampfens der Mutterlauge entweicht Chlorcyangas als die Augen zu Thränen reizender Dampf.

5. **Cholestrophan** = $C^{10}H^6N^2O^6$. Lässt man das Chlorgas längere Zeit auf das Caffeïn einwirken, so verschwindet die erst entstandene Amalinsäure und aus dieser bildet sich das Cholestrophan, welches sich beim Verdampfen als krystallinische Masse ausscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und erscheint entweder in irisirenden Blättchen oder in zolllangen, breiten, silberglänzenden, durchsichtigen Blättern. Wird es mit Kali gekocht, so zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure. Bei 100° lässt es sich ohne Zersetzung sublimiren. Dieselbe Substanz erhielt *Stenhouse* auch beim Behandeln von Caffeïn mit Salpetersäure. Er nannte sie **Nitrotheïn** und beschrieb sie als in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, süsslich schmeckend, zwischen den Zähnen knirschend.

Aus diesen Zersetzungen des Caffeïns glaubt *Rochleder* schliessen zu dürfen, dass das Caffeïn eine Verbindung von Cyan, Methylamin und einem Körper = $C^{12}H^5N^2O^4$ sei. Dasselbe liefert beim Kochen mit schwefelhaltigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak eine Flüssigkeit, die mit Eisenoxydsalzen vorübergehend die rothe Reaction von Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak giebt. Wird das Caffeïn mit concentrirter Kalilauge oder Natronlauge gekocht, so entweicht Methylamin und es bildet sich Cyankalium oder Cyannatrium. Concentrirte Schwefelsäure zerstört das Caffeïn.

Verbindungen: Das Caffeïn reagirt nicht alkalisch; dennoch ist es verbindungsfähig.

Schwefelsaures Caffeïn krystallisirt schwer in strahligen Krystallen, welche durch viel Wasser theilweise zersetzt werden. **Salpetersaures Silberoxyd-Caffeïn** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, AgO, NO^5$ krystallisirt beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Caffeïn und salpetersaurem Silberoxyd in weissen, krystallinischen, halbkugeligen Aggregaten. **Caffeïn-Chlorwasserstoff** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, HCl$ bildet sich beim Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über Caffeïn; es zersetzt sich sehr leicht, verliert schon an der Luft Chlorwasserstoff und wird durch Wasser und Alkohol sogleich zersetzt. Beständigere Verbindungen bildet es mit andern Chloriden. **Chlorplatin-Caffeïnchlorwasserstoff** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, HCl + PtCl^2$ ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. **Chlorgold-Caffeïnchlorwasserstoff** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, HCl + AuCl^3$ bildet in Wasser und Alkohol lösliche, gelbe, höchst metallisch schmeckende, lange Nadeln. **Caffeïn-Chlorquecksilber** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, 2\,HgCl$ bildet kleine, sternförmig gruppirte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, seidenglänzende Krystallnadeln. **Caffeïn-Cyanquecksilber** = $C^{16}H^{10}N^4O^4, 2\,HgCy$ bildet farblose, in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystallnadeln.

37. Theobromin = $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}$.

Aequivalent = 180.

Das Theobromin findet sich in den Cacaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao*. Zu seiner Darstellung werden die im Handel vorkommenden Cacaobohnen mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Leinwand filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und durch Filtration von dem Niederschlage getrennt, die durchgelaufene Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, um das überschüssig zugesetzte Bleioxyd als Schwefelblei abzuscheiden, die davon getrennte Lösung wird endlich eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung siedend heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt; es scheidet sich dann Theobromin aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol noch vollständig gereinigt werden kann.

Das Theobromin hat einige Aehnlichkeit mit dem Caffeïn, von welchem es sich nur durch den Mindergehalt von $C^{2}H^{2}$ unterscheidet. Es ist weiss, krystallinisch, geruchlos, von schwach bitterem Geschmacke; in Aether ist es kaum, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser etwas leichter, in Alkohol besonders in der Wärme sehr leicht auflöslich.

Das Theobromin bleibt bei 100° unverändert, bei 250° färbt es sich braun, liefert ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt etwas Kohle. Wird es mit Chlorgas behandelt, so verwandelt es sich in analoge Körper wie das Caffeïn und es wird zugleich auch Methylamin gebildet. Auch durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure wird das Theobromin in verschiedene Producte übergeführt, welche alle zur Zeit noch nicht genauer studirt worden sind. — Das Theobromin reagirt nicht alkalisch; doch kann es wie das Caffeïn Verbindungen bilden. Das **salpetersaure Theobromin** = $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}$, $\widehat{HO}, NO^{5}$ krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen. Das **salpetersaure Silberoxyd-Theobromin** = $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}, AgO, NO^{5}$ bildet schwer lösliche glänzende Nadeln. Das **Theobromin-Chlorwasserstoff** = $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}, HCl$ ist leicht zersetzbar, bildet aber mit Chlorplatin eine sehr schön krystallisirende Verbindung = $C^{14}H^{8}N^{4}O^{4}, HCl + PtCl^{2} + 4\,aq$.

B. Sauerstofffreie Pflanzenbasen.

Die Zahl der natürlich vorkommenden sauerstofffreien Pflanzenbasen ist nur sehr unbedeutend. Dieselben sind ge-

wöhnlich ölige, betäubend riechende, ohne Zersetzung flüchtige, alkalisch reagirende, aus der Luft mit Begierde Sauerstoff absorbirende, in Wasser wenig lösliche, mit den Säuren krystallisirende Salze bildende Flüssigkeiten. Bis jetzt kennen wir nur etwas genauer das:

1. Coniin = $C^{16}H^{15}N$
Methylconiin . = $C^{18}H^{17}N$
2. Sparteïn . . . = $C^{15}H^{13}N$
3. Nicotin = $C^{10}H^{7}N$ (oder $C^{20}H^{14}N^2$).

Ausserdem findet sich in der frischen Wurzel der *Cicuta virosa* 4. das **Cicutin**, welches wahrscheinlich eine sauerstofffreie flüchtige Basis ist und einen sehr unangenehmen eigenthümlichen Geruch besitzen soll. In den Samen von *Chaerophyllum bulbosum* findet sich 5. das **Chaerophyllin**, ebenfalls eine flüchtige Basis. In dem Bilsenkraute *(Hyoscyamus albus* und *niger)* hat man 6. das **Hyoscyamin** entdeckt, welches sehr giftig wirkt, vielleicht Sauerstoff enthält, sich nur theilweise ohne Zersetzung verflüchtigt, im feuchten Zustande einen betäubenden, widrigen, tabakähnlichen Geruch, einen scharf beissenden Geschmack besitzt und in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Nadeln krystallisirt.

1. Coniin = $C^{16}H^{15}N$.

Aequivalent = 125.

Das Coniin ist schon von mehreren zuverlässigen Chemikern untersucht worden und doch haben die Analysen derselben zu abweichenden Formeln geführt. Es war nicht möglich zu entscheiden, welche der Formeln den Vorzug vor den andern verdiene, bis in diesem Jahre *v. Planta* und *Kekulé* diesen dunkeln Punkt aufklärten und die *Gerhardt*'sche Formel = $C^{16}H^{15}N$ bestätigten. Diese Chemiker zeigten nämlich, dass alles käufliche, aus dem Schierlingssamen nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte Coniin noch ein Gemenge zweier oder mehrerer homologer Basen in verschiedenen Verhältnissen ist (daher die verschiedene Zusammensetzung der verschiedenen Sorten des Coniins). Das von *Merck* dargestellte enthält mindestens zwei solche Basen, nämlich das

1. wirkliche Coniin = $C^{16}H^{15}N$
2. Methylconiin . . . = $C^{18}H^{17}N$.

Behandelt man käufliches Coniin mit J o d ä t h y l, so bilden sich einestheils aus dem darin vorkommenden wirklichen Coniin ölige Tropfen von A e t h y l c o n i i n - J o d w a s s e r s t o f f (s. unten); anderntheils scheiden sich schöne Krystalle von **Methylconiin-Jodäthyl** = $C^{18}H^{17}N, C^4H^5J$ aus. Diese werden gesammelt, mit Aether und Alkohol abgewaschen und erscheinen dann als ein schneeweisses, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten unauflösliches Krystallpulver, welches sich beim Kochen mit Kalilauge ohne Zersetzung löst und beim Erkalten der Lösung in schönen Nadeln ausscheidet. Wird das Methylconiin-Jodäthyl mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so scheidet sich Jodsilber aus und in der Lösung befindet sich wahrscheinlich Methylconiin-Aethyloxyd = $C^{18}H^{17}N, C^4H^5O$. Diese Lösung ist farblos, geruchlos, schmeckt bitter und scharf alkalisch und wirkt auf die Haut ebenso auflösend wie das Kalihydrat. Sie kann ohne Zersetzung gekocht werden, zieht aus der Luft Kohlensäure an und bildet ein zerfliessliches Salz. Mit Salzsäure gesättigt bildet sich M e t h y l c o n i i n - C h l o r ä t h y l, welches sich mit C h l o r p l a t i n zu einem schön gelben, microscopisch krystallinischen Salze = $C^{18}H^{17}N, C^4H^5Cl + PtCl^2$ vereinigt. — Das reine **Methylconiin** = $C^{18}H^{17}N$ ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, darin wenig lösliche, jedoch dem Wasser eine alkalische Reaction ertheilende Flüssigkeit. Die meisten bis jetzt mit dem Coniin unternommenen Untersuchungen, deren wichtigste Ergebnisse in Nachstehendem folgen, beziehen sich daher auf ein solches Gemenge von wirklichem Coniin, Methylconiin und vielleicht noch andern homologen Basen. Es ist daher nicht zu verwundern, dass die mit verschiedenen Coniinsorten ausgeführten Studien verschiedene Resultate geliefert haben. Nach *R. Wagner* kann das Coniin als **Dibutyrylamin** = $H(C^8H^7)(C^8H^7)N$ betrachtet werden; das

Methylconiin wäre dann **Methyldibutyrylamin** = $(C^2 H^3)(C^8 H^7)(C^8 H^7) N$ (vergl. Uebersicht, S. 769).

Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Zur Darstellung des Coniins, welches sich in dem ganzen Fleckenschierling, *Conium maculatum*, besonders aber in den Samen dieser Pflanze findet, werden die zerquetschten Samen mit dem vierten Theile ihres Gewichtes starker Kalilauge und 7—8 Thln. Wasser so lange destillirt, als noch stark riechendes Wasser übergeht, das erhaltene Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und bei sehr gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit einem Gemenge von 1 Thl. Aether und 2 Thln. 90procentigem Alkohol mehrmals ausgezogen, wobei schwefelsaures Ammoniak ungelöst bleibt. Von der erhaltenen Lösung werden der Aether und Alkohol abdestillirt, der Rückstand in einer offenen Schale mit etwas Wasser vermischt und bei gelinder Wärme zur Entfernung alles Alkohols einige Zeit erhalten; dann in einer Retorte im Chlorcalciumbade mit Kalilauge bis zur Trockniss destillirt. Das in der abgekühlten Vorlage aufgesammelte Coniin wird von dem zugleich übergegangenen Wasser getrennt und durch nochmalige Destillation mit Kalihydrat gereinigt. Nach *Barruel* erschöpft man die Schierlingssamen im Verdrängungsapparat mit verdünntem Alkohol, destillirt von dem Auszug den Alkohol ab, vermischt den ganzen Rückstand mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat, das in $1^1/_2$ Thl. Wasser gelöst wird, schüttelt das Gemenge mehrmals mit Aether, welcher daraus das Coniin aufnimmt, entwässert die ätherische Lösung durch Chlorcalcium und erhält durch Verdampfen des Aethers ungefähr 4 Procent unreines Coniin, das durch Destillation mit Kalihydrat wie oben gereinigt wird. *Barruel* hat gefunden, dass die alkalische mit Aether geschüttelte, vom Aether getrennte Flüssigkeit, beim Uebergiessen mit Schwefelsäure eine nach Sellerie riechende Substanz entwickelt.

Das reine Coniin erscheint als farbloses, durchsichtiges, äusserst durchdringend, lange anhaftend, widrig betäubend, nach Schierling oder Mäusekoth riechendes, in Wasser schwierig, in Alkohol, Aether, Aceton und ätherischen Oelen leicht lösliches Oel von 0,878 spec. Gew. Es reagirt auf Pflanzenpapiere vorübergehend alkalisch, bewirkt keine Erweiterung der Pupille, verflüchtigt sich bei jeder Temperatur, siedet nach *Geiger* bei 150°, nach *Blyth* bei 168—170°, nach *Christison* bei 188°, nach *Ortigosa* bei 212°, wirkt innerlich ge-

nossen schon in kleinen Dosen ausserordentlich giftig. Es bringt Eiweiss sogleich zum Coaguliren, löst viel Schwefel mit dunkelorangegelber Farbe, erzeugt wie das Ammoniak mit Dämpfen von Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Essigsäure weisse Nebel und fällt Kupfer-, Blei- und Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul und Thonerde aus ihren Auflösungen. (Die Reactionen des Coniins vergl. im analytischen Anhange.)

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Coniin zersetzt sich sehr leicht. Wird es in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so absorbirt es allmälig Sauerstoff, wird dunkelbraun und verwandelt sich in ein bitter schmeckendes, ziegelroth gefärbtes Harz von gallertartiger Consistenz. Dieses verbrennt mit russender Flamme, verbreitet hierbei den Geruch nach Buttersäure, ist in Alkohol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt das Coniin blutroth und bei der Destillation geht Buttersäure über, welche sich überhaupt bei der Einwirkung aller Oxydationsmittel auf das Coniin, z. B. auch bei der Einwirkung der Chromsäure bildet; ein Umstand, der zu Gunsten der *Wagner*'schen Annahme, dass das Coniin, Dibutyrylamin (s. oben) sei, spricht. Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniin mit purpurrother, später olivengrün werdender Farbe. Chlorwasserstoffgas färbt dasselbe erst purpurroth, später dunkel indigblau. Leitet man Chlorgas in Coniin, so bildet sich erst eine blutrothe Flüssigkeit, es entweichen eigenthümlich riechende weisse Nebel und zuletzt bleibt eine weisse, krystallinische, sehr leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, jedoch noch nicht analysirte Masse zurück. Brom färbt das Coniin blutroth und bildet damit theils eine gummiartige Masse, theils farblose Krystalle. Jod erzeugt in der alkoholischen Coniinlösung einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in farblosen Krystallen erscheint.

Behandelt man nach *v. Planta* und *Kekulé* ganz reines Coniin mit Jodäthyl, so bildet sich **Aethylconiin-Jodwasserstoff** $= C^{20}H^{19}N, HJ$ als syrupförmige Masse, aus welcher durch Kali das reine **Aethylconiin** $= C^{20}H^{19}N$ als ölige Flüssigkeit ausgeschieden wird. Dasselbe wird über Chlorcalcium getrocknet, im Wasserstoffgasstrome destillirt und erscheint dann als farbloses, stark lichtbrechendes, auf Wasser schwimmendes, darin wenig lösliches, mit Säuren und Chloriden verbindbares Oel. Das **Chlorplatin-Aethylconiinchlorwasserstoff** $= C^{20}H^{19}N, HCl + PtCl^2$ ist ein gelbes, krystallinisches, in Alkohol lösliches, durch Aether daraus fällbares Pulver. Das **Chlorgold-Aethylconiinchlorwasserstoff** erscheint in schönen gelben Krystallen. Das **Aethylconiin-Jodäthyl** oder **Diäthylconiinjodid** $= C^{20}H^{19}N + C^4H^5J$ bildet sich als krystallinische Masse, wenn man Aethylconiin mit Jodäthyl in verschlossenen Röhren erwärmt. Wird diese Verbindung mit Silberoxyd gekocht, so geht sie in Aethylconiin-Silberoxyd über.

Verbindungen: Das Coniin ist als starke Basis sehr verbindungsfähig, doch sind seine Salze nicht sehr beständig.

Schwefelsaures Coniin erscheint als wenig krystallinische gummiartige Masse, die sich sehr leicht zersetzt. **Salpetersaures Coniin** ist eine weisse, zerfliessliche, schwer krystallisirbare, braune Masse. **Coniin-Chlorwasserstoff** erscheint in grossblättrigen, an der Luft zerfliessenden Krystallen und giebt in seiner alkoholischen Auflösung mit Chlorplatin einen orangegelben, in Wasser löslichen Niederschlag = $C^{16}H^{15}N, HCl + PtCl^2$. **Coniin-Chlorquecksilber** = $C^{16}H^{15}N + 4\,HgCl$ ist ein sehr leicht zersetzbares, in Wasser unauflösliches, schwach citrongelbes Pulver.

2. Sparteïn = $C^{15}H^{13}N$.

Aequivalent = 117.

Das Sparteïn ist von *Stenhouse* neben dem Scoparin (s. S. 325) in *Spartium scoparium* aufgefunden worden. Zu seiner Darstellung wird das wässerige Extract der Pflanze mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die Lösung concentrirt. Beim Stehen derselben scheidet sich das Scoparin aus; die von diesem getrennte Mutterlauge wird mit überschüssigem kohlensaurem Natron so lange destillirt, als das Uebergehende noch bitter schmeckt. Das bitter schmeckende Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und wieder destillirt, das erhaltene Destillat auf dieselbe Weise noch mehrmals behandelt, so geht endlich neben wenig Wasser fast nur das Sparteïn als schweres, dickflüssiges, schwach anilinähnlich riechendes, stark alkalisch reagirendes, höchst bitter schmeckendes und narkotisch wirkendes, bei 288° siedendes, in Wasser wenig lösliches, darin untersinkendes, an der Luft nach einigen Tagen eine braune Farbe annehmendes Oel über.

Das Sparteïn neutralisirt die Säuren und sauren Chloride vollständig. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure wird es zerstört und in neue noch nicht bekannte Producte übergeführt. Mit verdünnter Salpetersäure vereinigt es sich zu einem äusserst löslichen Salz, was nicht krystallinisch erhalten werden kann. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer heissen alkoholischen Lösung von Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag von **pikrinsaurem Sparteïn** = $C^{15}H^{13}N, \widehat{HO}, C^{12}H^2\,3\,(NO^4)\,O$. Dieser krystallisirt aus der siedenden alkoholischen Lösung in schön gelben, langen, beim Erhitzen explodirenden, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslichen Nadeln. Das **Sparteïn-Chlorwasserstoff** ist in Wasser äusserst löslich, kann nicht krystallinisch erhalten werden, bildet mit Chlorplatin ein in schönen, rectangulären, glänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslichen Prismen krystallisirendes Salz = $C^{15}H^{13}N, HCl + PtCl^2 + 2\,aq$. Auch mit Chlorquecksilber giebt es einen weissen krystallinischen Nieder-

schlag $= C^{15}H^{13}N, HCl + HgCl$; mit Chlorgold ein gelbes krystallinisches Salz. — Brom zersetzt das Spartein schnell und verwandelt es in eine braune harzige Masse.

3. Nicotin $= C^{10}H^{7}N$ oder $= C^{20}H^{14}N^{2}$.

Aequivalent = 81 oder = 162.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Nicotin ist ein wesentlicher Bestandtheil aller Theile der zu der Familie der *Solaneen* gehörenden Arten des Genus *Nicotiana*. Am meisten Nicotin enthalten die Blätter dieser Pflanzen (2—8 Procente) und da diese zur Fabrikation des Tabaks gebraucht werden, so wird das Nicotin in verschiedener Menge, im Tabake aufgefunden und muss als der wirksame betäubende Bestandtheil desselben betrachtet werden. Schlechte Tabaksorten enthalten stets mehr Nicotin als gute. Um das Nicotin darzustellen zieht man am besten 100 Gramme einer getrockneten, gepulverten, ordinären Tabaksorte mit 500 Gr. 36grädigem Alkohol im Verdrängungsapparate aus, dampft den Auszug zur Extractdicke ein und schüttelt das zurückbleibende Extract mit Kalilauge und Aether; die ätherische Lösung, welche das Nicotin enthält, wird abgenommen und aus derselben durch Zusatz von Oxalsäure das Nicotin als oxalsaures Nicotin, als syrupartige Schichte gefällt. Diese wird vom Aether getrennt, von Neuem mit Kali und Aether behandelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Chlorcalcium, wo möglich im Wasserstoffgasstrome destillirt, wobei das reine Nicotin übergeht. Das reine Nicotin ist eine farblose, ölige, durchdringend scharf, beim Erwärmen ausserordentlich stark und betäubend nach Tabakschmergel riechende, brennend und anhaltend scharf schmeckende, durchsichtige, die Polarisationsebene nach links wendende, in Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen sehr leicht lösliche Flüssigkeit von 1,048 spec. Gew. Seine wässerige Lösung reagirt sehr stark alkalisch und giebt ähnliche Reactionen wie wässeriges Ammoniak (vergl. Nicotin im analytischen Anhange). Das Nicotin verflüchtigt sich bei jeder Temperatur, beginnt jedoch erst bei 250° wirklich zu sieden und verwandelt sich in einen leicht entzündlichen, mit russender Flamme brennenden Dampf. Innerlich genossen wirkt das Nicotin ausserordentlich giftig. Schon in den klein-

sten Dosen bewirkt es Schwindel und convulsivisches Zucken, in grösseren Dosen fast augenblicklich den Tod. Auf Papier erzeugt es einen an der Luft bald wieder verschwindenden Fettfleck.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Nicotin erleidet schon bei der Destillation gewöhnlich eine theilweise Zersetzung und hinterlässt etwas Kohle. In schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird es dunkel, dick und absorbirt Sauerstoffgas. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt das Nicotin in der Kälte weinroth (das Coniin bleibt in der Kälte farblos), beim Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit und nimmt die Farbe der Weinhefe an, beim Kochen färbt sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz. Salzsäure bildet mit dem Nicotin weisse Nebel. Kocht man Salzsäure und Nicotin zusammen, so tritt eine violette Färbung ein, welche um so tiefer wird, je länger man das Kochen fortsetzt. Salpetersäure färbt das Nicotin erst orangegelb, beim Erwärmen roth und zuletzt schwarz.

Das Nicotin ist nach *v. Planta* und *Kekulé* gleich dem Coniin eine Imidbasis, die noch ein durch einen andern Körper ersetzbares Wasserstoffäquivalent enthält. Man kann es als Dilipylamin = $H(C^5H^3)(C^5H^3),N$ betrachten. Wird das Nicotin mit Jodäthyl in Berührung gebracht, so erfolgt schon in der Kälte eine ziemlich lebhafte Einwirkung, die durch gelindes Erwärmen noch sehr beschleunigt werden kann. Es bilden sich hierbei gelbe Krystalle von **Aethylnicotin-Jodwasserstoff** = $(C^4H^5)(C^5H^3)(C^5H^3)N + HJ$ (vergl. Uebersicht, S. 769). Diese werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol noch gereinigt und erscheinen dann entweder als strahlige Krystallmasse oder als zu Warzen gruppirte, glänzende, farblose Säulen. Das Aethylnicotin-Jodwasserstoff ist zerfliesslich, in Wasser in jedem Verhältnisse, in Alkohol und Aether nur sehr schwer löslich.

Das Aethylnicotin-Jodwasserstoff wird beim Kochen mit Kalilauge nicht merkbar zersetzt. Wird es aber mit Silberoxyd digerirt, so fällt Jodsilber zu Boden und in der Lösung befindet sich reines **Aethylnicotin** = $(C^4H^5)(C^5H^3)(C^5H^3)N = C^{14}H^{11}N$. Diese Lösung ist farblos, färbt sich aber an der Luft sowie beim Verdampfen unter der Luftpumpe rasch braun, reagirt stark alkalisch, wirkt ätzend, treibt das Ammoniak aus seinen Lösungen aus, giebt nur mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, schmeckt stark bitter. — Versetzt man die mit Salzsäure gesättigte Lösung mit Chlorplatin, so entsteht ein orangerother, krystallinischer, in heissem Wasser löslicher Niederschlag von **Chlorplatin-Aethylnicotinchlorwasserstoff** = $C^{14}H^{11}N, HCl + PtCl^2$. Auf analoge Weise kann man das **Chlorgold-Aethylnicotinchlorwasserstoff** = $C^{14}H^{11}N, HCl + AuCl^3$ als citrongelben Niederschlag und das **Chlorquecksilber-Aethylnicotinchlorwasserstoff** = $C^{14}H^{11}N, HCl + 3\,HgCl$ in schneeweissen warzenförmigen Krystallen erhalten.

Verbindungen Das Nicotin vereinigt sich mit den Säuren und Chloriden unter Wärmeentwicklung und bildet in Wasser

meistens leicht lösliche, schwer krystallisirbare, geruchlose, nach Tabakschmergel schmeckende Salze.

Schwefelsaures Nicotin erscheint als unkrystallinische Masse. **Phosphorsaures Nicotin** krystallisirt in kleinen Blättchen. **Oxalsaures Nicotin** ist in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. **Nicotin-Chlorwasserstoff** = $C^{10}H^7N, HCl$ krystallisirt in langen, weissen, an der Luft zerfliessenden, in Aether unlöslichen, zarten, Nadeln, welche flüchtiger sind als das reine Nicotin und mit Chlorplatin ($PtCl^2$) eine in grossen, gelben, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslichen, schiefen, vierseitigen Säulen krystallisirende Verbindung = $C^{10}H^7N, HCl + PtCl^2$ geben. Auch mit Platinmonochlorid ($PtCl$) sind zwei Verbindungen bekannt, eine in rothen Krystallen = $C^{10}H^7N, HCl + PtCl$ und eine in grossen, orangegelben, prachtvollen, rhombischen Prismen = $C^{10}H^7N, 2 HCl + PtCl$ krystallisirende. Vermischt man eine Lösung von Nicotinchlorwasserstoff mit einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber, so scheiden sich farblose, büschelförmig vereinigte, seidenglänzende Prismen von **Cyanquecksilber-Nicotinquecksilberchlorid** = $C^{10}H^7N, 2 HgCl + HgCy$ aus. **Nicotin-Quecksilberchlorid** = $C^{10}H^7N + 3 HgCl$ bildet grosse, glänzende, rhombische, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Krystalle. **Jodquecksilber-Nicotinjodwasserstoff** = $C^{10}H^7N, HJ + HgJ$ bildet kleine gelbliche Prismen.

3. Künstlich erzeugte Basen.

Schon in der allgemeinen Einleitung zu den Basen (vergl. S. 767—777) besprachen wir ausführlich die verschiedenen Processe, durch welche im chemischen Laboratorium ganze Reihen von basischen stickstoffhaltigen Körpern künstlich gebildet werden können. Wir haben die meisten dieser Körper bereits unter den Zersetzungsproducten der chemischen Verbindungen, aus welchen sie sich besonders erzeugen und darstellen lassen, abgehandelt, so dass uns für diesen Abschnitt nur noch wenige und zwar hauptsächlich solche übrig bleiben, die als Producte der trockenen Destillation gemengter organischer Massen, z. B. der thierischen Knorpelsubstanz, der Steinkohlen u. s. w. zu betrachten sind und daher nicht passend als Zersetzungsproducte wirklicher chemischer Verbindungen aufgeführt werden konnten. Die hier noch zu behandelnden Basen enthalten keinen Sauerstoff, sondern bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; sie sind ohne Zersetzung flüchtig und von einfacher Constitution. Mit Ausnahme des Anilins, welches eine der gründ-

lichst durchforschten organischen Verbindungen überhaupt ist, sind sie nur wenig bekannt. Wir erwähnen hier folgende:

1. Pyridin $= C^{10}H^5N$
2. Picolin $= C^{12}H^7N$
3. Lutidin $= C^{14}H^9N$
4. Anilin $= C^{12}H^7N$

Ausser diesen giebt es jedoch noch mehrere, die aber einestheils nicht so genau bekannt sind, anderntheils schon früher eine kurze Erwähnung gefunden haben. Ueber diese lassen wir zunächst einige kurze Mittheilungen folgen.

Fabin $= C^{10}H^6N$? *Stenhouse* hat bei der trockenen Destillation der Bohnen neben Ammoniak und andern Producten das Fabin erhalten. Es bildet den Theil des Destillates, welcher bei fractionirter Destillation zwischen 150 und 155° übergeht. Es ist eine auf Wasser schwimmende, farblose, eigenthümlich aromatisch riechende, brennend erwärmend schmeckende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse lösliche, bei Abschluss von Luft und Licht unverändert bleibende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit den Säuren und Chloriden zu in Prismen krystallisirbaren Salzen. Das **Chlorplatin-Fabinchlorwasserstoff** $= C^{10}H^6N, HCl + PtCl^2$ ist ebenfalls krystallinisch.

Stenhouse hat ähnliche Basen, die er jedoch bis jetzt nicht näher untersucht hat, bei der trockenen Destillation der *Pteris aquilina* erhalten und beim Kochen von Lycopodium, Fleisch, Ochsenleber und andern stickstoffhaltigen Massen mit ätzenden Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure.

Benzidin $= C^{12}H^6N$. Auf S. 234, Zeile 15 von oben habe ich unrichtiger Weise mitgetheilt, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffammoniak auf Nitrobenzid, Benzidin, Benzidam oder Anilin bilde. Benzidam und Anilin sind allerdings gleichbedeutend und entstehen bei der erwähnten Einwirkung; Benzidin dagegen enthält ein Aequivalent Wasserstoff weniger als das Anilin, bildet sich nicht bei obiger Einwirkung, sondern kann erhalten werden, wenn man Stickstoffbenzid (s. S. 234) in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Bei gelindem Erwärmen scheidet sich zuerst Schwefel aus; denn $C^{12}H^5N + HS = C^{12}H^6N$ und S und aus der von diesem getrennten Flüssigkeit erhält man das Benzidin. Dieses bildet blättrige, silberglänzende, geruchlose, bitter und brennend schmeckende, bei 108° schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Blätter. Mit den Basen vereinigt es sich zu schön krystallisirenden Salzen. Das **schwefelsaure Benzidin** $= C^{12}H^6N, \widehat{HO}, SO^3$ ist ein weisses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Das **Benzidin-Chlorwasserstoff** $= C^{12}H^6N, HCl$ bildet kleine, silberglänzende, rhombische Tafeln, die mit Chlorplatin einen gelben krystallinischen Niederschlag $= C^{12}H^6N, HCl + PtCl^2$ geben.

Pyrrol und Pyrrolbasen: Nach *Runge* soll das Pyrrol eine gasförmige Basis sein, welche im Steinkohlenöl vorkomme und sich dadurch auszeichne, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn dadurch sogleich purpurroth gefärbt werde. *Anderson* hat bei seiner classischen Untersuchung das *Oleum animale Dippelii* (s. S. 721) gefunden, dass der flüchtigste Theil desselben eine Reihe sehr merkwürdiger Basen enthält, welche alle einen in Salzsäure getauchten Fichtenholzspahn purpurroth färben und welche *Anderson* deshalb Pyrrolbasen nannte. Diese erscheinen im Augenblicke der Destillation als farbloses, rasch röthlich, dann rothbraun und zuletzt schwarz werdendes Oel von widrigem Geruche und einem Siedepunkt, der sich von 100° allmälig bis auf 188° erhebt. Sie sind in wenig Salzsäure löslich, geben mit Chlorplatin erst einen gelben Niederschlag, der sich rasch in eine schwarze Masse verwandelt. Werden sie mit überschüssiger Salzsäure erwärmt, so scheint Picolin oder ein picolinähnlicher Körper frei zu werden und es scheiden sich rothe, so voluminöse Flocken aus, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst. Diese flockige Substanz bildet nach dem Trocknen ein lockeres, rothbraunes, sehr leichtes, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Genauere Angaben über diese Körper fehlen zur Zeit noch.

Petinin $= C^8H^{11}N$. Das Petinin wird für identisch mit dem Butylamin (s. S. 616) gehalten; es ist von *Anderson* ebenfalls in dem flüchtigsten Theile des Thieröles aufgefunden worden und erscheint als eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende, stechend äusserst unangenehm, im verdünnten Zustande nach faulen Aepfeln riechende, brennend scharf schmeckende, in Wasser, Alkohol, Aether und

Oelen in allen Verhältnissen lösliche, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als Wasser. Mit den Säuren bildet es leicht krystallisirbare, luftbeständige, in Wasser in jedem Verhältnisse lösliche, ohne Zersetzung flüchtige Salze. Das **schwefelsaure Petinin** erscheint als blättriges Salz. Das **salpetersaure Petinin** sublimirt in feinen wolligen Nadeln. Das **Petinin-Chlorwasserstoff** bildet nadelförmige Krystalle und vereinigt sich mit Chlorplatin zu goldgelben dem Jodblei ähnlichen Blättchen = $C^8H^{11}N, HCl + PtCl^2$.

Die von *Unverdorben* früher im Thieröl aufgefundenen vier Basen Odorin, Animin, Olanin und Ammolin sind, nach den genauen Untersuchungen von *Anderson* zu schliessen, unreine Körper, deren Namen daher aus der Wissenschaft gestrichen werden können.

1. Pyridin = $C^{10}H^5N$.

Aequivalent = 79.

Das Pyridin wurde von *Anderson* in dem schwerer flüchtigen Theile des Thieröles entdeckt; es ist sehr schwer frei von Picolin zu erhalten und geht bei der fractionirten Destillation bei 115° über. Es ist eine durchsichtige, farblose, durchdringend stark und stechend riechende, an der Luft ungefärbt bleibende, in jedem Verhältnisse in Wasser lösliche Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit den Säuren unter Wärmeentwicklung zu sehr leicht löslichen Salzen.

Das **Chlorplatin-Pyridinchlorwasserstoff** = $C^{10}H^5N, HCl + PtCl^2$ bildet abgeplattete, in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether nicht lösliche Prismen.

2. Picolin = $C^{12}H^7N$.

Aequivalent = 93.

Das Picolin unterscheidet sich von dem Pyridin nur durch einen Mehrgehalt von C^2H^2. Es findet sich in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohlen enthaltenen Theeröle und ist einer der flüchtigeren Bestandtheile desselben. Ausserdem ist es nach *Anderson* auch als ein Hauptbestandtheil des Thieröles entdeckt worden und geht bei der fractionirten Destillation des letzteren zwischen 132 — 138° über. Seine Darstellung im reinen Zustande, besonders seine Trennung von den mit ihm analogen Körpern ist nur durch mehrmals ausgeführte fractionirte Destillation zu ermöglichen und man muss daher mit grossen Quantitäten arbeiten.

Das reine Picolin ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, durchsichtige, stark und durchdringend riechende (der Geruch des verdünnten Picolins ist eigenthümlich ranzig und bleibt sehr lange an den Händen und Kleidern haften), scharf und brennend, bei grosser Verdünnung stark bitter

schmeckende, bei jeder Temperatur verfliegende, bei 133° siedende, bei — 17° noch flüssig bleibende, in Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von 0,955 spec. Gew. — Versetzt man eine wässerige Auflösung des Picolins mit Kali oder alkalischen Salzen, so scheidet sich das Picolin sogleich aus. Das Picolin wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt und ertheilt auch dem Fichtenholze keine Färbung (vergl. Anilin).

Das Picolin vereinigt sich selbst beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure ohne Färbung und ohne eine Zersetzung zu erleiden, mit der Salpetersäure zu einer beim Abdampfen der Lösung krystallinisch zurückbleibenden Masse von **salpetersaurem Picolin**, welches in hoher Temperatur in fadenförmigen Krystallen sublimirt. Auch Chromsäure wirkt nur langsam zersetzend ein. Leitet man Chlorgas zu Picolin, so scheiden sich erst farblose Krystalle aus und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit dunkelbraun und harzig. Auch Brom wirkt ähnlich; doch sind die hierbei entstehenden Producte nicht untersucht worden. — Das Picolin reagirt schwach alkalisch und kann mit den Säuren und Chloriden Verbindungen bilden. Das **schwefelsaure Picolin** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, SO^3$ ist ein zerfliessliches, schwer krystallisirbares, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz. Das **oxalsaure Picolin** bildet kurze strahlige Prismen, die beim Erwärmen nach Picolin riechen. Das **Picolin-Chlorwasserstoff** $= C^{12}H^7N, HCl$ krystallisirt sehr schwer in farblosen, an der Luft zerfliesslichen, ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen, vereinigt sich mit Chlorplatin zu einem in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirenden Salze $= C^{12}H^7N, HCl + PtCl^2$ und giebt auch mit Chlorquecksilber eine in strahligen, seidenglänzenden, in Wasser und Weingeist ziemlich löslichen Nadeln krystallisirende Verbindung $= C^{12}H^7N, HCl + HgCl$. Das Picolin bringt Eiweiss nicht zum Gerinnen.

3. Lutidin $= C^{14}H^9N$.

Aequivalent = 107.

Das Lutidin ist von *Anderson* neben dem Pyridin und Picolin in dem Thieröle entdeckt worden und findet sich in dem Theile desselben, der bei oftmaliger fractionirter Destillation bei etwa 154° übergeht. Das Lutidin ist eine farblose, weniger stechend als Picolin, aber aromatischer riechende Flüssigkeit. Es ist weniger leicht in Wasser löslich als das Picolin, und erwärmt man seine Lösung gelinde, so scheidet es sich auf der Oberfläche derselben sogleich als ölige Schichte aus, die beim Erkalten wieder verschwindet. Das Lutidin

bildet mit den Säuren in Wasser sehr leicht lösliche Salze, welche auch krystallisirt erhalten werden können.

4. Anilin, Phenylamin, Krystallin, Kyanol, Benzidam $= C^{12}H^{7}N = H^{2}(C^{12}H^{5})N$.

Aequivalent = 93.

Bildung: Das Anilin ist ein Zersetzungsproduct vieler verschiedener Substanzen. Es ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröles; doch sind, um es hieraus abzuscheiden, ausserordentliche Quantitäten dieses Theeröles nothwendig. Es bildet sich, wenn man Indigo (s. S. 741) oder Isatin (s. S. 733) mit Kalihydrat erhitzt, oder wenn man ein anthranilsaures Salz (s. S. 742) der trockenen Destillation unterwirft; oder wenn man die Dämpfe von Nitrotolid über glühenden Aetzkalk leitet (s. S. 256); oder wenn man Spirol in zugeschmolzenen Glasröhren mit Ammoniak einer höheren Temperatur aussetzt, oder wenn man Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt.

Darstellung: Aus dem Indigo erhält man das Anilin, wenn man 1 Pfund fein gepulverten Indigo so lange in eine siedende concentrirte Lösung von etwa 3 Pfund rohen Kalihydrat einträgt, als noch eine Lösung mit gelber Farbe erfolgt. Man kocht hierauf etwa 24 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, dampft die Flüssigkeit ein, bis sie ruhig fliesst und unterwirft sie am besten in einer eisernen Retorte über freiem Feuer einer Destillation. Das erhaltene Destillat wird hierauf in einer heissen alkoholischen Lösung von Oxalsäure gelöst; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich Nadeln von oxalsaurem Anilin aus, die durch Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol leicht ganz rein erhalten werden. Das oxalsaure Anilin wird durch ein Alkali zersetzt, das abgeschiedene Anilin durch Kalihydrat entwässert und durch Destillation rein erhalten. — Aus dem Nitrobenzid lässt sich das Anilin darstellen, wenn man das Nitrobenzid in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, 24 Stunden stehen lässt, wieder Schwefelwasserstoffgas durchleitet, bis sich kein Schwefel mehr absetzt und zum Sieden erhitzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis aller Alkohol entwichen ist, dann scheidet man aus dem Rückstande durch Kali das Anilin ab und reinigt dieses wie

oben durch Behandlung mit Oxalsäure. — Das schwere Theeröl (s. S. 522) des Steinkohlentheeres wird mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, die schwerere salzsaure Flüssigkeit durch einen Heber unter dem Oele weggenommen, filtrirt und in einer kupfernen Blase mit Kalkhydrat destillirt; das erhaltene Destillat, welches aus Ammoniak, Anilin, Picolin und Chinolin besteht, wird wieder in Salzsäure gelöst, die filtrirte concentrirte Lösung durch Kalihydrat zersetzt, das auf der Oberfläche sich ausscheidende Oel abgenommen und für sich einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst fast reines Anilin übergeht, welches wie oben durch Lösen in Oxalsäure ganz rein erhalten werden kann.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Anilin ist eine ganz farblose, prachtvoll irisirende, das Licht stark brechende, angenehm aromatisch weinartig riechende, gewürzhaft scharf und brennend schmeckende, bei — 20° ganz flüssig bleibende, erst in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erstarrende, die Polarisationsebene des Lichtes nicht drehende, die Electricität nicht leitende, bei jeder Temperatur verdampfende, auf Papier einen vorübergehenden Fettfleck erzeugende, bei 182° siedende, nicht alkalisch reagirende, mit leuchtender, russender Flamme brennende, in Holzgeist, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse lösliche, leicht bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew. Es ist in Wasser wenig löslich und kann selbst etwas Wasser aufnehmen, bringt Eiweiss sogleich zum Coaguliren, löst Phosphor, Schwefel, Campher und Colophonium, dagegen kein Kautschuck auf, scheint innerlich genossen vorübergehende Krampfzustände zu bewirken, färbt in saurer Lösung Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb, ertheilt selbst in geringer Menge einer Chlorkalklösung eine intensiv tief purpurviolette Färbung, die nach einiger Zeit schmutzig roth wird. Es besitzt überhaupt viele characteristische Reactionen, die wir im analytischen Anhange ausführlich mittheilen werden. Schon durch seine Eigenschaften unterscheidet es sich auf das Bestimmteste von dem gleich zusammengesetzten Picolin (s. S. 871). Seiner Constitution nach betrachtet man jetzt das Anilin gewöhnlich als eine Amidbasis, nämlich als Ammoniak, in welchem nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. des Radicales Phenyl $C^{12}H^5$ (s. S. 253) substituirt wird. Das Anilin enthält

somit noch 2 durch andere Elemente oder Radicale ersetzbare Aequivalente Wasserstoff und wird daher gewöhnlich Phenylamin = $H^2(C^{12}H^5)N$ genannt.

Umsetzungen, Zersetzungen und Verbindungen: Das Anilin ist schon mit den verschiedensten Körpern in Berührung gebracht worden und giebt hierbei zur Bildung unabsehbarer Reihen von neuen Producten Veranlassung, indem es sich dem Ammoniak in jeder Beziehung analog verhält. Mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren vereinigt es sich unter starker Wärmeentwicklung zu den **Anilinsalzen**, die wie die Ammoniaksalze 1 Aeq. zu ihrer Constitution gehörendes Wasser enthalten. Die Anilinsalze sind meistens farblos und geruchlos, werden in feuchter Luft rosenroth, besitzen im höchsten Grade die Fähigkeit zu krystallisiren, werden durch die Alkalien unter Ausscheidung des Anilins zersetzt. Unterwirft man die Anilinsalze einer höheren Temperatur oder einer trockenen Destillation oder bringt man dieselben mit wasserfreien Sauerstoffsäuren oder oft auch mit Chloriden (Chlorbenzoyl, Chlorcuminyl u. s. w.) in Berührung, so entstehen die **Anilide**, eine Reihe von Substanzen, welche die Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser weniger enthalten als die ihnen entsprechenden Anilinsalze und sich den aus den Ammoniaksalzen durch Einwirkung höherer Temperatur darstellbaren sogenannten Amiden anschliessen. Die Anilide sind in der Regel in Wasser nicht, in Alkohol sehr leicht löslich, ohne Zersetzung flüchtig und entwickeln beim Kochen mit Kalilauge Anilin.

Digerirt man die Anilide mit concentrirter Schwefelsäure in der Siedhitze, so werden sie unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Ammoniak in eine in grossen, wohlausgebildeten, glänzenden, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol noch weniger, in siedendem Wasser leicht löslichen, rhombischen Tafeln krystallisirende, stark sauer reagirende Substanz, in die **Sulfanilidsäure, Sulfanilsäure, Anilaminschwefelsäure, Anilosulfamidsäure** = $C^{12}H^7NS^2O^6$ = HO, $C^{12}H^6(SO^2)N, SO^3$ übergeführt. Diese Säure entsteht auch bei der Digestion des Cyananilins (s. dieses) mit heisser Schwefelsäure. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten der bei der Destillation des oxalsauren Anilins (s. dieses) bleibende, aus Oxanilid und Formanilid bestehende Rückstand.

Leitet man in die Auflösung der Sulfanilidsäure Chlorwasser, so entsteht eine carmoisinrothe, allmälig in braun übergehende Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sich die Sulfanilidsäure. Wird sie mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entweicht reines Anilin, während schwefelsaures Kali zurückbleibt. Die Sulfanilidsäure bildet schöne krystallisirbare Salze. Das **sulfanilidsaure Natron** = NaO, $C^{12}H^6(SO^2)N, SO^3$ erscheint in grossen, achteckigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Tafeln. Das **sulfanilidsaure Kupferoxyd** = CuO, $C^{12}H^6(SO^2)N, SO^3 + 2aq.$ bildet kurze, glänzende, dunkelgrüne Prismen.

Oftmals lässt sich das Anilin mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu **sauren Anilinsalzen**, d. h. zu Verbindungen von einem neutralen Anilinsalze mit dem Hydrate der Säure des Salzes vereinigen. Erhitzt man diese sauren Salze, so treten gewöhnlich die Bestandtheile von 4 Aeq. Wasser aus und man erhält die **Anile** oder **Anilimide**, eine Reihe von Substanzen, welche den aus den sauren Ammoniaksalzen auf analoge Weise entstehenden sogenannten Imiden entsprechen. Die Anile sind gewöhnlich schwer, doch ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Behandelt man Anilin mit einem Ueberschusse von Säuren, oder digerirt man die Anile mit wässerigem Ammoniak, so bilden sich nicht ohne Zersetzung flüchtige, meistens in Wasser lösliche, den aus dem Ammoniak auf analoge Weise darstellbaren Amin-

oben durch Behandlung mit Oxalsäure. — Das schwere Theeröl (s. S. 522) des Steinkohlentheeres wird mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, die schwerere salzsaure Flüssigkeit durch einen Heber unter dem Oele weggenommen, filtrirt und in einer kupfernen Blase mit Kalkhydrat destillirt; das erhaltene Destillat, welches aus Ammoniak, Anilin, Picolin und Chinolin besteht, wird wieder in Salzsäure gelöst, die filtrirte concentrirte Lösung durch Kalihydrat zersetzt, das auf der Oberfläche sich ausscheidende Oel abgenommen und für sich einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst fast reines Anilin übergeht, welches wie oben durch Lösen in Oxalsäure ganz rein erhalten werden kann.

Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Anilin ist eine ganz farblose, prachtvoll irisirende, das Licht stark brechende, angenehm aromatisch weinartig riechende, gewürzhaft scharf und brennend schmeckende, bei — 20° ganz flüssig bleibende, erst in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erstarrende, die Polarisationsebene des Lichtes nicht drehende, die Electricität nicht leitende, bei jeder Temperatur verdampfende, auf Papier einen vorübergehenden Fettfleck erzeugende, bei 182° siedende, nicht alkalisch reagirende, mit leuchtender, russender Flamme brennende, in Holzgeist, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse lösliche, leicht bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew. Es ist in Wasser wenig löslich und kann selbst etwas Wasser aufnehmen, bringt Eiweiss sogleich zum Coaguliren, löst Phosphor, Schwefel, Campher und Colophonium, dagegen kein Kautschuck auf, scheint innerlich genossen vorübergehende Krampfzustände zu bewirken, färbt in saurer Lösung Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb, ertheilt selbst in geringer Menge einer Chlorkalklösung eine intensiv tief purpurviolette Färbung, die nach einiger Zeit schmutzig roth wird. Es besitzt überhaupt viele characteristische Reactionen, die wir im analytischen Anhange ausführlich mittheilen werden. Schon durch seine Eigenschaften unterscheidet es sich auf das Bestimmteste von dem gleich zusammengesetzten Picolin (s. S. 871). Seiner Constitution nach betrachtet man jetzt das Anilin gewöhnlich als eine Amidbasis, nämlich als Ammoniak, in welchem nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. des Radicales Phenyl = $C^{12}H^{5}$ (s. S. 253) substituirt wird. Das Anilin enthält

somit noch 2 durch andere Elemente oder Radicale ersetzbare Aequivalente Wasserstoff und wird daher gewöhnlich Phenylamin $= H^2 (C^{12}H^5) N$ genannt.

Umsetzungen, Zersetzungen und Verbindungen: Das Anilin ist schon mit den verschiedensten Körpern in Berührung gebracht worden und giebt hierbei zur Bildung unabsehbarer Reihen von neuen Producten Veranlassung, indem es sich dem Ammoniak in jeder Beziehung analog verhält. Mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren vereinigt es sich unter starker Wärmeentwicklung zu den **Anilinsalzen**, die wie die Ammoniaksalze 1 Aeq. zu ihrer Constitution gehörendes Wasser enthalten. Die Anilinsalze sind meistens farblos und geruchlos, werden in feuchter Luft rosenroth, besitzen im höchsten Grade die Fähigkeit zu krystallisiren, werden durch die Alkalien unter Ausscheidung des Anilins zersetzt. Unterwirft man die Anilinsalze einer höheren Temperatur oder einer trockenen Destillation oder bringt man dieselben mit wasserfreien Sauerstoffsäuren oder oft auch mit Chloriden (Chlorbenzoyl, Chlorcuminyl u. s. w.) in Berührung, so entstehen die **Anilide**, eine Reihe von Substanzen, welche die Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser weniger enthalten als die ihnen entsprechenden Anilinsalze und sich den aus den Ammoniaksalzen durch Einwirkung höherer Temperatur darstellbaren sogenannten Amiden anschliessen. Die Anilide sind in der Regel in Wasser nicht, in Alkohol sehr leicht löslich, ohne Zersetzung flüchtig und entwickeln beim Kochen mit Kalilauge Anilin.

Digerirt man die Anilide mit concentrirter Schwefelsäure in der Siedhitze, so werden sie unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Ammoniak in eine in grossen, wohlausgebildeten, glänzenden, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol noch weniger, in siedendem Wasser leicht löslichen, rhombischen Tafeln krystallisirende, stark sauer reagirende Substanz, in die **Sulfanilidsäure, Sulfanilsäure, Anilaminschwefelsäure, Anilosulfamidsäure** $= C^{12} H^7 N S^2 O^6 = HO, C^{12} H^6 (SO^2) N, SO^3$ übergeführt. Diese Säure entsteht auch bei der Digestion des Cyananilins (s. dieses) mit heisser Schwefelsäure. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten der bei der Destillation des oxalsauren Anilins (s. dieses) bleibende, aus Oxanilid und Formanilid bestehende Rückstand.

Leitet man in die Auflösung der Sulfanilidsäure Chlorwasser, so entsteht eine carmoisinrothe, allmälig in braun übergehende Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sich die Sulfanilidsäure. Wird sie mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entweicht reines Anilin, während schwefelsaures Kali zurückbleibt. Die Sulfanilidsäure bildet schöne krystallisirbare Salze. Das **sulfanilidsaure Natron** $= NaO, C^{12} H^6 (SO^2) N, SO^3$ erscheint in grossen, achteckigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Tafeln. Das **sulfanilidsaure Kupferoxyd** $= CuO, C^{12} H^6 (SO^2) N, SO^3 + 2 aq.$ bildet kurze, glänzende, dunkelgrüne Prismen.

Oftmals lässt sich das Anilin mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu **sauren Anilinsalzen**, d. h. zu Verbindungen von einem neutralen Anilinsalze mit dem Hydrate der Säure des Salzes vereinigen. Erhitzt man diese sauren Salze, so treten gewöhnlich die Bestandtheile von 4 Aeq. Wasser aus und man erhält die **Anile** oder **Anilimide**, eine Reihe von Substanzen, welche den aus den sauren Ammoniaksalzen auf analoge Weise entstehenden sogenannten Imiden entsprechen. Die Anile sind gewöhnlich schwer, doch ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Behandelt man Anilin mit einem Ueberschusse von Säuren, oder digerirt man die Anile mit wässerigem Ammoniak, so bilden sich nicht ohne Zersetzung flüchtige, meistens in Wasser lösliche, den aus dem Ammoniak auf analoge Weise darstellbaren Amin-

säuren entsprechende Körper, die **Anilidsäuren** oder **Anilamidsäuren.** Diese werden durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt, entwickeln aber beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin. — In Nachstehendem lassen wir eine gedrängte Uebersicht aller der Verbindungen und Zersetzungsproducte folgen, welche bis jetzt aus dem Anilin dargestellt worden sind, oder welche ausserdem zu diesen Producten gezählt werden müssen (z. B. einige Zersetzungsproducte des Indigos).

Anilin mit den Combustoren Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Cyan und Chlorcyan.

1. Mit Sauerstoff: Bewahrt man das Anilin in schlecht schliessenden Gefässen auf oder lässt man es sonst mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, so absorbirt es allmälig Sauerstoffgas, wird erst gelb, dann braun, dickflüssig und verwandelt sich endlich in eine harzige Masse, welche nicht näher untersucht worden ist.

2. Mit Chlor: Leitet man Chlorgas zu Anilin, so wird letzteres unter sehr heftiger Einwirkung in eine schwarze theerartige Masse umgewandelt, und destillirt man diese mit Wasser, so entweichen mit den Wasserdämpfen geringe Quantitäten von Chlorophenissäure (s. S. 253) und von **Trichloranilin** $= C^{12}H^4Cl^3, N$. Das Trichloranilin bildet sich in grösserer Menge, wenn man überschüssiges Chlorgas auf Indigblau (s. S. 737) einwirken lässt und die Masse mit Wasser destillirt, wobei es sich in der abgekühlten Vorlage zu grossen, indifferenten, in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, leicht sublimirbaren Krystallen condensirt. Es wird auch bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Anilin in geringer Menge gebildet. — **Chloranilin** $= C^{12}H^6ClN$. Schon S. 731 wurde mitgetheilt, dass bei der Destillation von Chlorisatin mit Kalilauge Chloranilin übergehe. Direct durch Einwirkung von Chlor auf Anilin konnte nun allerdings dieses Chloranilin nicht dargestellt werden, dagegen entsteht es auch noch beim Erhitzen von Bichlormelanilin (s. unten). Das Chloranilin muss als ein reines Substitutionsproduct des Anilins betrachtet werden, indem es die grössten Analogien mit letzterem zeigt, auch noch basische Eigenschaften besitzt. Es kann daher am passendsten hier abgehandelt werden. Zu seiner Darstellung wird Chlorisatin vorsichtig mit einem Gemenge von Kalilauge und festem Kalihydrat destillirt. Die mit den Wasserdämpfen übergehenden lichtgelben Oeltropfen erstarren nach einiger Zeit krystallinisch; die krystallinische Masse wird mit Wasser gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol daraus das reine Chloranilin dargestellt. Das Chloranilin krystallisirt ausserordentlich leicht in sehr schönen, regelmässigen, angenehm weinartig, dem Anilin ähnlich riechenden, brennend schmeckenden, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht löslichen, bei 57° schmelzenden, schon an der Luft ohne eine Veränderung zu erleiden etwas verfliegenden, mit Wasserdämpfen sehr leicht, für sich nicht ganz ohne Zersetzung sublimir-

baren, in Wasser untersinkenden, leicht entzündlichen und mit leuchtender, stark russender und auffallend grün gesäumter Flamme brennenden Octaëdern.

Das Chloranilin ist eine schwache Basis und bildet mit den Säuren und Chloriden farblose, leicht krystallisirende, gewöhnlich sauer reagirende Verbindungen. Das **schwefelsaure Chloranilin** = $C^{12}H^6ClN, HO, SO^3$ erscheint in verworrenen Krystallblättern oder sternförmigen Nadeln, die in Wasser leichter als in Alkohol löslich sind. Das **salpetersaure Chloranilin** = $C^{12}H^6ClN, HO, NO^5$ bildet grossblättrige, etwas röthliche Krystalle, die beim Erhitzen zu einer dunkeln, in Alkohol mit prachtvoll veilchenblauer Farbe löslichen Masse schmelzen. **Oxalsaures Chloranilin** erscheint in langen salpeterähnlichen Krystallen. **Chloranilin-Chlorwasserstoff** $C^{12}H^6ClN, HCl$ bildet grosse, farblose, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, welche bei gelindem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtig sind; in hoher Temperatur dagegen entwickeln sie einen veilchenblauen Dampf. Das Chloranilinchlorwasserstoff bildet mit Chlorplatin ein gelbes krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Salz = $C^{12}H^6ClN, HCl + PtCl^2$; ebenso kann es auch mit Chlorquecksilber, Chlorgold, Chlorzinn ($SnCl^2$) u. s. w. vereinigt werden. — Bringt man eine Auflösung von Chloranilin mit Bromäthyl in Berührung, so entsteht nach längerer Einwirkung die Bromwasserstoffverbindung einer öligen Basis, des sogenannten **Aethylchloranilins** oder **Aethylchlorphenylamins** = $C^{16}H^{10}ClN$ (vergl. S. 768), und erwärmt man diese Basis mit Bromäthyl einige Tage auf 100°, so geht sie in **Diäthylchloranilin** oder **Diäthylchlorphenylamin** = $C^{20}H^{14}ClN$ (vergl. S. 769) über. Diese Zersetzung beweist, dass das Chloranilin gleich dem reinen Anilin eine Amidbasis ist und daher als **Chlorphenylamin** = $H^2(C^{12}H^4Cl)N$ betrachtet werden muss.

Das Chloranilin färbt in saurer Lösung das Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb, mit Chlorkalklösung giebt es nur eine schwach violette Färbung, durch Chromsäure werden die Lösungen des Chloranilins nicht verändert; vermischt man dagegen die Krystalle des Chloranilins mit fester Chromsäure, so tritt in gelinder Wärme Entzündung ein. Behandelt man Chloranilin mit Chlorgas, so geht es in neue Producte, besonders auch in Trichloranilin (s. oben) über. Beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt es sich hauptsächlich in Chloranil (s. S. 142). Uebergiesst man Chloranilin mit wasserfreiem Brom, so bildet sich unter starker Erhitzung und heftiger Reaction das **Chlorbibromanilin** = $C^{12}H^4Cl, Br^2N$, eine indifferente, krystallinische, weisse oder röthlichweisse, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche, mit Wasserdämpfen leicht sublimirbare, in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösliche Substanz, welche durch die Alkalien nicht zersetzt wird. — Durch Salpetersäure wird das Chloranilin in eine krystallisirbare, der Pikrinsäure ähnliche Substanz übergeführt. Leitet man die Dämpfe des Chloranilins über glühenden Aetzkalk, so scheidet sich Kohle aus; es entsteht Chlorcalcium und Anilin wird frei. Erhitzt man Kalium im Chloranilindampfe, so bildet sich unter Abscheidung von Kohle Chlorkalium und Cyankalium.

Dichloranilin = $C^{12}H^5Cl^2N$ bildet sich wie schon S. 737 mitgetheilt wurde, bei der Destillation von Bichlorisatin mit Kalilauge; es erscheint in langen prismatischen Krystallen, ist sonst nicht näher bekannt.

3. Mit Brom: Setzt man zu einer Auflösung von Anilin in Salzsäure Bromwasser hinzu, so scheidet sich eine Masse aus, welche bei der Destillation mit Wasser, ein indifferentes krystallinisches Sublimat von **Tribromanilin**, **Bromaniloid** = $C^{12}H^4Br^3N$ giebt. Dieselbe Substanz bildet sich auch bei anhaltender Einwirkung von Brom auf Indigblau. Das Tribromanilin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr glänzenden, bei 117° schmelzenden, bei 300° sublimirenden, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslichen, beim Kochen mit Schwefelsäure die letztere purpurroth färbenden Nadeln. — **Bromanilin** = $C^{12}H^6BrN$. Auf S. 737 wurde mitgetheilt, dass sich bei der Destillation von Bromisatin mit Kalilauge Bromanilin verflüchtige. Gleich dem Chloranilin kann nun das Bromanilin ebenfalls nicht unmittelbar aus dem Anilin

selbst dargestellt werden, ist aber doch als ein Substitutionsproduct zu betrachten, da es die grössten Analogien zu dem Anilin besitzt. Auch das Bromanilin krystallisirt mit ausserordentlicher Leichtigkeit in grossen, wasserhellen, bei 50° zu einem violetten Oele schmelzenden, mit Wasser ohne Zersetzung sublimirbaren, farblosen, regelmässigen Octaëdern. Das Bromanilin unterscheidet sich vom Chloranilin nicht mehr, als das Bromnatrium vom Chlornatrium; beide Körper stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen überein mit einander. Auch mit den Säuren bildet das Bromanilin analoge krystallisirbare Verbindungen, die aber noch wenig untersucht sind. — **Dibromanilin** = $C^{12}H^5Br^2N$ entsteht, wenn man das Bibromisatin (s. S. 738) mit Kalilauge destillirt. Es krystallisirt in grossen, vierseitigen, bei 50—60° schmelzenden, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslichen rhombischen Säulen. Es spielt die Rolle einer schwachen Basis und giebt z. B. mit Chlorwasserstoff eine krystallinische Verbindung = $C^{12}H^5Br^2N, HCl$, welche sich mit Chlorplatin zu einem gelben krystallinischen Salze vereinigt. Die saure Lösung des Dibromanilins färbt Fichtenholz wie das reine Anilin gelb.

4. Mit Jod: Versetzt man nach *Hofmann* wasserfreies Anilin nach und nach mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Jod, so bildet sich eine braune krystallinische Masse, die neben freiem Jod hauptsächlich Anilinjodwasserstoff und Jodanilinjodwasserstoff enthält. Um die letztere Verbindung rein zu erhalten digerirt man die braune Masse zunächst mit verdünnter Salzsäure von höchstens 1,11 spec. Gew. — Es löst sich hierbei Anilinchlorwasserstoff auf, während unreines Jodanilinchlorwasserstoff ungelöst bleibt. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt und durch Behandlung mit Thierkohle daraus das reine Jodanilinchlorwasserstoff dargestellt. Aus der Lösung dieser Verbindung wird durch Ammoniak das reine **Jodanilin** = $C^{12}H^6JN$ als blendend weisser krystallinischer Körper gefällt. Dieses wird nochmals in Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden. — Das Jodanilin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem reinen Anilin, Chloranilin und Bromanilin sehr überein, nur krystallisirt es nicht in Würfeln, wie die beiden letzteren, sondern stets in prismatischen Nadeln oder Säulen; dagegen riecht es ebenfalls eigenthümlich weinartig, schmeckt scharf, schmilzt bei 60°, lässt sich ohne Zersetzung sowohl für sich wie mit Wasserdämpfen destilliren, ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen in jedem Verhältnisse löslich, färbt in saurer Lösung Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb, giebt aber mit Chlorkalklösung nur eine schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit.

Das Jodanilin ist eine schwächere Basis als das reine Anilin, wird daher aus seinen Verbindungen durch Anilin ausgeschieden. Seine Salze sind meistens schwerer löslich als die Anilinsalze, krystallisiren aber auch ausserordentlich leicht. **Schwefelsaures Jodanilin** = $C^{12}H^6JN, \widehat{HO}, SO^3$ bildet weisse, glänzende, schwer lösliche Schuppen. **Oxalsaures Jodanilin** = $C^{12}H^6JN, \widehat{HO}, C^2O^3$ bildet schöne, lange, abgeplattete Nadeln. **Salpetersaures Jodanilin** ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in langen haarfeinen Nadeln. **Jodanilin-Chlorwasserstoff** = $C^{12}H^6JN, HCl$ erscheint in schwer löslichen, farblosen, grossen, perlmutterglänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Tafeln und bildet mit Chlorplatin einen in Wasser schwer löslichen.

orangegelben, krystallinischen Niederschlag = $C^{12}H^6JN, HCl + PtCl^2$, ebenso mit Chlorgold einen scharlachrothen Niederschlag einer leicht zersetzbaren Verbindung.

Wird das Jodanilin mit Kalium erhitzt, so zersetzt es sich zu Jodkalium und zu Cyankalium. Durch Chlorgas wird es wie das reine Anilin in Trichloranilin und in Chlorophenissäure (s. oben) verwandelt; analog wirken auch Brom, sowie ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Salpetersäure verwandelt das Jodanilin in Pikrinsäure. Durch metallisches Zink und Salzsäure wird das Jodanilin wieder in reines Anilin übergeführt. Feste Chromsäure wirkt heftig, doch ohne Feuererscheinung auf das Jodanilin ein. — Lässt man Chlorcyangas in eine ätherische Lösung von Jodanilin strömen, so entsteht sehr bald ein aus Jodanilinchlorwasserstoff bestehender krystallinischer Niederschlag, der bei längerem Zuleiten von Chlorcyan allmälig wieder verschwindet, während sich eine durchsichtige, harzige, nur nach und nach krystallinisch werdende, in Wasser besonders in der Kälte wenig lösliche Masse, **Dijodmelanilin-Chlorwasserstoff** = $C^{26}H^{11}J^2N^3, HCl$, ausscheidet. Die Lösung dieser Verbindung giebt mit Kalilauge einen weissen Niederschlag von reinem **Dijodmelanilin** = $C^{26}H^{11}J^2N^3$, welches ziemlich schwer krystallisirt. Mit Chlorplatin entsteht ein gelber Niederschlag = $C^{26}H^{11}J^2N^3, HCl + PtCl^2$.

5. Mit Cyan: Das Anilin vereinigt sich mit dem Cyan direct, ohne Ausscheidung von Wasserstoff, zu einer Cyanobasis. Sättigt man nämlich eine Lösung von 1 Thl. Anilin in 5—6 Thln. Alkohol mit Cyangas, so scheidet sich im Verlaufe von 12 Stunden ein krystallinischer Körper aus, welcher grösstentheils aus **Cyananilin** = $C^{12}H^7N, C^2N = C^{14}H^7N^2$ besteht, während die Flüssigkeit stark nach Blausäure riecht. Die ausgeschiedenen Krystalle werden erst mit etwas Alkohol gewaschen, dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus der Lösung durch Ammoniak wieder Cyananilin als gelbliches mehlartiges Pulver gefällt, gesammelt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. — Das Cyananilin erscheint in farblosen, silberglänzenden, dünnen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser nicht, in Alkohol, Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ätherischen und fetten Oelen sehr schwer löslichen, bei 210—220° zu einer öligen (beim Erkalten krystallinisch erstarrenden) Flüssigkeit schmelzenden Krystallflittern oder Krystallblättchen.

Das Cyananilin reagirt neutral und kann nur schwer mit Säuren oder Chloriden vereinigt werden. Das **salpetersaure Cyananilin** = $C^{14}H^7N^2, \widehat{HO}, NO^5$ bildet lange, weisse, in Wasser wenig lösliche, ziemlich beständige Nadeln. **Cyananilin-Chlorwasserstoff** = $C^{14}H^7N^2, HCl$ erhält man durch Fällen einer in der Siedhitze dargestellten Lösung von Cyananilin in verdünnter Salzsäure, mit rauchender Salzsäure, wodurch es in kleinen Krystallen abgeschieden wird. Diese Verbindung ist weiss, in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, von sehr süssem Geschmack; mit Chlorplatin bildet sie orangegelbe Nadeln eines sehr leicht zersetzbaren Salzes = $C^{14}H^7N^2HCl + PtCl^2$; auch mit Chlorgold entsteht eine orangegelbe Verbindung = $C^{14}H^7N^2HCl + AuCl^3$. Das Cyananilin-Chlorwasserstoff ist sehr unbeständig; es kann nicht einmal aus seiner wässerigen Lösung ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, hält sich nur im trockenen Zustande unverändert. Wird es einige Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so zerfällt es allmälig zu Salmiak, Anilinchlorwasserstoff, Oxamid, Oxanilid (s. unten bei oxalsaurem Anilin) und zu **Oxamid-Oxanilid** = $C^{16}H^8N^2O^4$. Dieses letzte Product erhält man durch Eindampfen einer Lösung von Cyananilin in Salzsäure auf dem Wasserbade, Ausziehen des trockenen Rückstandes mit kaltem Wasser und Auskochen des ungelöst gebliebenen, mit kochendem Wasser. Beim Erkalten der kochenden Lösung scheidet sich das Oxamid-Oxanilid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol noch gereinigt. Es bildet undeutliche, weisse, in heissem Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, ohne Zersetzung sublimirbare Blättchen, und wird durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäuregas in Sulfanilidsäure (s. S. 875) und in schwefelsaures Ammoniak verwandelt.

Wird das Cyananilin mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in schwefelsaures Ammoniak und Sulfanilidsäure (s. S. 875). Durch Chlor und Brom

wird das Cyananilin sehr rasch zerstört. Auch in **höherer Temperatur** zerfällt das Cyananilin zu Anilin und Cyanwasserstoff-Ammoniak; denn selbst im Wasserstoffgasstrome lässt es sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Wird das Cyananilin mit **Kalihydrat** zusammengeschmolzen, so entweichen Wasserstoffgas, Ammoniak und Anilin und es bleibt kohlensaures Kali zurück.

6. **Mit Chlorcyangas** (C^2N, Cl): Leitet man zu wasserfreiem Anilin **trockenes Chlorcyangas** (aus feuchtem Cyanquecksilber und Chlor dargestellt), so wird dieses begierig und unter Wärmeentwicklung absorbirt und es bildet sich zuletzt, besonders bei gelindem Erwärmen, eine braune, feste, nicht krystallinische, durchsichtige Masse, welche die Chlorwasserstoffverbindung einer neuen Basis, des **Melanilins** $= C^{26}H^{13}N^3 = C^{12}H^7N + C^{12}H^6(C^2N)N$ ist. Um diese Basis rein zu erhalten, löst man die gebildete braune Masse in salzsäurehaltigem Wasser, fällt aus der Lösung durch Kali das Melanilin aus und krystallisirt dasselbe zur völligen Reinigung mehrmals aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol um. — Das Melanilin krystallisirt in harten, weissen, zerreiblichen, in feuchter Luft leicht blassroth werdenden, geruchlosen, anhaltend bitter schmeckenden, bei 120—130° schmelzenden und krystallinisch erstarrenden, in Wasser schwer, in Alkohol, Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen leicht löslichen Krystallblättchen. Seine saure Lösung färbt Fichtenholz nicht gelb, giebt auch mit Chlorkalklösung keine Reaction.

Wird das Melanilin auf 140—150° **erhitzt**, so zersetzt es sich, indem reines Anilin überdestillirt, während eine amorphe, durchsichtige, bräunliche Masse zurückbleibt. Das Melanilin reagirt nur schwach alkalisch und vereinigt sich mit den Säuren und Chloriden leicht zu schön krystallisirenden, farblosen oder röthlichen, bitter schmeckenden Verbindungen, aus deren Lösungen durch ätzende und kohlensaure Alkalien wieder reines weisses Melanilin ausgefällt wird. **Schwefelsaures Melanilin** $= C^{26}H^{13}N^3, \widehat{HO}, SO^3$ bildet rhombische, sternförmig gruppirte, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen. **Salpetersaures Melanilin** $= C^{26}H^{13}N^3, \widehat{HO}, NO^5$ krystallisirt aus der siedend heissen, wässerigen oder alkoholischen Lösung beim Erkalten sehr leicht und vollständig in farblosen, luftbeständigen, beim Aufbewahren leicht roth werdenden Nadeln heraus. **Salpetersaures Melanilin-Silberoxyd** $= 2(C^{26}H^{13}N^3), AgO, NO^5$ bildet weisse harte Krystalldrusen. **Oxalsaures Melanilin** $= C^{26}H^{13}N^3, \widehat{HO}, C^2O^3 + HO, C^2O^3$ bildet farblose, in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystallblättchen. Wird es erhitzt, so entwickelt es viel Kohlenoxyd und Kohlensäuregas; es destilliren **Anilocyansäure** (s. diese) in geringer Menge und **Anilin** und zuletzt bilden sich in dem Halse der Retorte grosse strahlige Krystalle von **Carbanilid** (s. unten), während in der Retorte ein durchsichtiger harzartiger Rückstand bleibt. **Melanilin-Chlorwasserstoff** $= C^{26}H^{13}N^3, HCl$ wird beim Verdampfen einer Lösung von Anilin in Salzsäure als amorphe gummiartige Masse erhalten. Die Lösung desselben giebt mit **Chlorplatin** einen blassgelben, krystallinischen, in heissem Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether nicht löslichen Niederschlag $= C^2 H^{13}N^3, HCl + PtCl^2$. Mit **Chlorgold** setzt es nach einiger Zeit, wenn die Lösungen verdünnt waren, prachtvolle, goldgelbe, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether ausserordentlich leicht lösliche Nadeln $= C^{26}H^{13}N^3, HCl + AuCl^3$ ab. **Melanilin-Bromwasserstoff** $= C^{26}H^{13}N^3, HBr$ ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt aber leicht in sternförmig vereinigten Nadeln. **Melanilin-Jodwasserstoff** $= C^{26}H^{13}N^3 HJ$ scheidet sich als gelbes, erst nach und nach erstarrendes Oel aus.

Schüttelt man eine Lösung von Melanilin-Chlorwasserstoff mit **überschüssigem Chlorwasser**, so fällt eine harzige Masse nieder und die davon getrennte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen nadelförmige Krystalle von **Dichlormelanilin-Chlorwasserstoff** $= C^{26}H^{11}Cl^2N^3, HCl$. Setzt man zu der Lösung derselben Ammoniak, so fällt das reine **Dichlormelanilin** $= C^{26}H^{11}Cl^2N^3$ nieder; dasselbe kann aus der alkoholischen Lösung in harten Krystallblättchen erhalten werden. Mit **Chlorplatin** bildet das Dichlormelanilin-Chlorwasserstoff ein orangegelbes krystallinisches Salz $= C^{26}H^{11}Cl^2N^3, HCl + PtCl^2$. Wird das Dichlor-

melanilin erhitzt, so entweicht Chloranilin, während ein zäher, amorpher, harziger Körper in der Retorte zurückbleibt. — Lässt man auf Melanilinchlorwasserstoff Bromwasser einwirken, so erhält man seidenglänzende lange Nadeln von **Dibrommelanilin-Chlorwasserstoff** = $C^{26}H^{11}Br^2N^3, HCl$. Diese Verbindung bildet mit Chlorplatin ein in orangegelben, prachtvoll glänzenden Schuppen krystallisirendes Salz = $C^{26}H^{11}Br^2N^3, HCl + PtCl^2$. Aus der Chlorwasserstoffverbindung wird durch Ammoniak das reine **Dibrommelanilin** = $C^{26}H^{11}Br^2N^3$ als weisse Masse gefällt; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, krystallisirt in weissen, sehr bitter schmeckenden Schüppchen, zersetzt sich beim Erhitzen zu Bromanilin (s. S. 877) und zu einem harzigen Körper, welcher zurückbleibt. — Jod wirkt nicht in analoger Weise wie Chlor und Brom auf das Melanilin ein; dennoch kann man auf andere Weise ein Dijodmelanilin (vergl. S. 879) darstellen. — Leitet man zu einer alkoholischen Lösung von Melanilin Cyangas, so erstarrt nach einigen Stunden die ganze gesättigte Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden gesammelt, mit etwas Alkohol gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Zuletzt erhält man schwach gelb gefärbte, in verdünnten Säuren leicht lösliche Nadeln von **Dicyanmelanilin** = $C^{26}H^{13}N^3 + 2(C^2N)$. Dieses zerfällt beim Erhitzen in Anilin und Cyanwasserstoff-Ammoniak, während zugleich ein harziger Rückstand bleibt. Das Dicyanmelanilin löst sich in Salzsäure leicht zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit. Diese trübt sich aber schon nach wenigen Minuten; die Lösung enthält dann Chlorwasserstoff-Ammoniak und es scheidet sich ein neuer, in Wasser kaum, in kochendem Alkohol wenig löslicher Körper, das **Melanoximid, Oxamelanil** = $C^{30}H^{11}N^3O^4$ ab. Dieses kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in undeutlichen gelblichen Krystallen oder krystallinischen Krusten erhalten werden. Nach *Hofmann* kann das Melanoximid als zweifach oxalsaures Melanilin weniger 4 Aeq. Wasser betrachtet werden, was noch dadurch begründet wird, dass es beim Behandeln mit Ammoniak oder Kali, zu sich ausscheidendem Melanilin und zu Oxalsäure, welche an das Alkali gebunden bleibt, zersetzt wird. Auch bei längerem Kochen des Melanoximids mit starker Salzsäure entstehen Oxalsäure, Melanilin und ein dritter, schön krystallisirender, nicht näher bekannter Körper. Wird das Melanoximid einer trockenen Destillation unterworfen, so entweichen Kohlenoxyd und Kohlensäuregas, es sublimirt Carbanilid (s. unten) und als Destillat erhält man eine ölige, gelbliche, äusserst heftig zu Thränen reizende, erstickend riechende Flüssigkeit, die **Anilocyansäure** = $C^{14}H^5NO^2$. Diese ist im reinen Zustande farblos, leicht beweglich, schwerer als Wasser, siedet bei 170—180°, bricht das Licht stark und zeichnet sich besonders durch ihren heftigen Geruch aus. Sie steht zu dem Anilin in demselben Verhältnisse wie das Cyansäurehydrat (HO, C^2NO) zum Ammoniak. Die Anilocyansäure entsteht auch bei vielen andern Zersetzungen in geringer Menge, so z. B. bei der Destillation von Oxanilid (s. dieses) mit wasserfreier Phosphorsäure, beim Erhitzen von oxalsaurem Melanilin u. s. w. Wird die Anilocyansäure mit Wasser in Berührung gebracht, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Carbanilid und Kohlensäure. Durch Kali oder Salzsäure wird sie zu Anilin und Kohlensäure zerlegt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in Sulfanilidsäure (s. S. 875). Ammoniak verwandelt die Anilocyansäure in Carbamid-Carbanilid (s. unten, Einwirkung der Cyansäure auf Anilin) und Anilin giebt mit dieser Säure Carbanilid (s. dieses); auch die meisten flüchtigen, dem Amoniak analogen Basen, z. B. das Cumidin, Toluidin u. s. w. bilden mit der Anilocyansäure krystallinische Verbindungen. Die Anilocyansäure ist endlich noch dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit den Alkoholen direct vereinigt und damit ätherartige, krystallinische, leicht schmelzbare Verbindungen bildet. Die Anilocyansäure enthält nur 2 Aeq. Wasser weniger als die Anthranilsäure; sie könnte auch als **cyansaures Phenyloxyd** = $C^{12}H^5O, C^2NO$ betrachtet werden; doch ist ihre Constitution zur Zeit noch nicht genügend ergründet.

Wird das Melanilin mit rauchender Salpetersäure behandelt, so zerfällt es je nach der Dauer der Einwirkung entweder in eine orangegelbe Basis, in das **Dinitromelanilin** = $C^{26}H^{11}\,2(NO^4)N^3$ oder in eine gelbe Säure, welche mit den Basen scharlachrothe Salze bildet. Um das Dinitromelanilin zu erhalten, trägt man fein gepulvertes Melanilin unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen, indem sonst Verpuffung eintreten würde, in kalte rauchende Salpetersäure sorgfältig ein, verdünnt die Masse mit Wasser, sammelt den hierbei entstehenden, lichtgelben, wenig krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Dinitromelanilin und fällt aus der Lösung desselben in siedendem Wasser das Dinitromelanilin aus, welches erst gelb und harzig ist, jedoch schnell krystallinisch wird. Wird das Dinitromelanilin einer trockenen Destillation unterworfen, so erhält man das **Nitranilin** = $C^{12}H^6(NO^4)N$, welches, wie schon auf S. 234 bemerkt worden ist, auch aus dem Binitrobenzid (s. S. 234) durch Ein-

wirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff *) erhalten werden kann. Das reine Nitranilin krystallisirt in langen, gelben, perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, fast geruchlosen, erst beim Erwärmen schwach aromatisch riechenden, brennend süss schmeckenden, schon bei niedriger Temperatur sublimirbaren und in prachtvoll gelben irisirenden Blättern erscheinenden, bei 110° schmelzenden und wahrscheinlich erst über 285° wirklich siedenden, nicht alkalisch reagirenden, mit leuchtender russender Flamme brennenden Nadeln, welche specifisch schwerer als Wasser sind, Fichtenholz, sowie auch die thierische Haut intensiv gelb färben, mit Chlorkalklösung keine Reaction geben. Das Nitranilin bildet mit den Säuren und Chloriden leicht krystallisirende, entschieden sauer reagirende Salze. Das **oxalsaure Nitranilin** krystallisirt in gelblichen Krystallen. Das **Nitranilin-Chlorwasserstoff** = $C^{12} H^{6} (N O^{4}) N, HCl$ bildet schöne, farblose, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, perlmutterglänzende Schuppen und vereinigt sich mit Chlorplatin zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen, gelben, krystallinischen Salze = $C^{12} H^{6} (NO^{4}) N, HCl + Pt Cl^{2}$. — Durch Salpetersäure wird das Nitranilin rasch in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Auch Chlor und Brom wirken zerstörend. Leitet man zu trockenem Nitranilin ganz trockenes Chlorcyangas, so bildet sich die Chlorwasserstoffverbindung von einem mit dem oben erwähnten Dinitromelanilin ganz gleich zusammengesetzten, vielleicht identischen Körper. Das auf diese Weise dargestellte Dinitromelanilin ist in Wasser nicht, in Aether sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslich, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in prachtvollen, wie Gold glänzenden Krystallmassen, wird durch rauchende Salpetersäure in eine noch nicht genau untersuchte gelbe Substanz verwandelt, welche sich in Kali mit prachtvoll scharlachrother Farbe auflöst. Mit den Säuren und Chloriden bildet das Dinitromelanilin farblose, krystallisirbare, doch noch wenig untersuchte Verbindungen. Das **Dinitromelanilin-Chlorwasserstoff** = $C^{26} H^{11} 2 (NO^{4}) N^{3}, HCl$ krystallisirt in langen, breitgedrückten Nadeln, die sich in Wasser nur schwer lösen und mit Chlorplatin ein gelbes krystallinisches Salz = $C^{26} H^{11} 2 (NO^{4}) N^{3}, HCl + PtCl^{2}$ bilden. Behandelt man Nitranilin mit feuchtem Chlorcyangas, so bildet sich eine in gelben Nadeln krystallisirende, in Alkohol und kochendem Wasser leicht lösliche Verbindung, das **Carbamid-Nitrocarbanilid** = $C^{14}H^{7}N^{3}O^{6}$. Bringt man Nitranilin mit Bromäthyl zusammen, so erhält man grosse, blassgelbe Krystalle von **Aethylnitranilin-Bromwasserstoff**, aus deren Lösung durch Alkalien das reine **Aethylnitranilin**, **Aethylnitrophenylamin** (vergl. S. 768) = $C^{16} H^{10} N^{2} O^{4}$ als braunes, beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel gefällt wird. Das Aethylnitranilin erscheint in gelben, sternförmig gruppirten, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen. Seine Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet mit Chlorplatin ein Salz = $C^{16} H^{10} N^{2} O^{4}, HCl + Pt Cl^{2}$.

Lässt man feuchtes Chlorcyangas auf Anilin einwirken, so bildet sich neben Melanilin zugleich noch Carbamid-Carbanilid (s. unten, Einwirkung der Cyansäure auf Anilin).

7. Mit festem Chlorcyan ($C^{6}N^{3}Cl^{3}$): Trägt man festes gepulvertes Chlorcyan allmälig in eine Mischung von Anilin, lauem Wasser und Alkohol, so fällt augenblicklich ein weisser, in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslicher, in Blättchen krystallisirender Körper, das **Chlorcyananilid**, **Anilochlorcyanamid** = $C^{30} H^{12} N^{5} Cl$ nieder. Dieser Körper schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur zersetzt er sich unter Abgabe von Chlorwasserstoff und hinterlässt eine amorphe Masse, welche getrocknetem Eiweiss gleicht. In siedender Kalilauge löst es sich langsam und in dieser Lösung wird durch Salpetersäure ein neuer, weisser, flockiger Körper gefällt, der aber noch nicht untersucht worden ist.

*) Destillirt man Binitrobenzid mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so erhält man nach *Zinin* eine harzige, mit Säuren verbindbare, wenig bekannte Substanz, das sogenannte **Semanilin** = $C^{6} H^{4} N = C^{12} H^{8} N^{2}$.

Anilin mit den Sauerstoffsäuren.

1. Anilin und schweflige Säure: Lässt man über Anilin schwefligsaures Gas strömen, so erhält man kleine Krystalle von **schwefligsaurem Anilin** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, SO^2$. Dieses soll ohne Zersetzung flüchtig sein.

2. Anilin und Schwefelsäure: Erhitzt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in Sulfanilidsäure (s. S. 875). Sättigt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Anilin mit Schwefelsäure, so erstarrt das Gemenge zu einem weichen weissen Krystallbrei von **schwefelsaurem Anilin** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, SO^3$. Dieses Salz krystallisirt in silberglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, scharf und bitter schmeckenden, etwas nach Anilin riechenden Blättchen.

Bei vorsichtigem Erwärmen zerfällt es zu Wasser, Anilin und Sulfanilidsäure (s. S. 875). In noch höherer Temperatur wird es vollständig zerstört; es entweichen schweflige Säure, schwefligsaures Anilin, während Kohle zurückbleibt. Versetzt man eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung von Anilin, so entsteht ein grüner, krystallinischer, in Wasser unauflöslicher Niederschlag von **schwefelsaurem Anilin-Kupferoxyd** $= C^{12}H^7N, CuO, SO^3$, der sich beim Behandeln mit siedendem Wasser zersetzt. Auch mit schwefelsaurer Alaunerde scheint das schwefelsaure Anilin eine krystallinische Verbindung bilden zu können.

3. Anilin und salpetrige Säure: Bringt man Anilin in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure in Berührung, so entweicht Stickstoffgas, es bildet sich Wasser und das Anilin wird in Spirol (s. S. 252) übergeführt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Anilinchlorwasserstoff mit salpetrigsaurem Kali oder salpetrigsaurem Silberoxyd erwärmt. — Leitet man aber durch eine Mischung von Anilin und Salpetersäure Stickoxydgas, so scheidet sich ein sehr schön krystallisirender Körper, das **Nitrospirol** oder **Nitrophenol** $= C^{12}H^5(NO^4)O^2$ aus. In grösserer Menge kann man das Nitrophenol gewinnen, wenn man Anilin mit einem Gemenge von arseniger Säure und Salpetersäure erwärmt.

4. Anilin und Salpetersäure: Vermischt man wasserfreies Anilin mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so entsteht sogleich eine tief und schön blaue Flüssigkeit. Diese geht bei der gelindesten Erhitzung in gelb über; es erfolgt dann eine lebhafte, zuweilen mit Explosion verbundene Einwirkung, wobei die Flüssigkeit alle möglichen Farbennüancen durchläuft, zuletzt scharlachroth und roth wird und endlich Krystalle von Pikrinsäure absetzt.

Vermischt man Anilin mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man beim Verdampfen der Lösung farblose concentrisch vereinigte Nadeln von **salpetersaurem Anilin** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, NO^5$. Dieses Salz schmilzt in höherer Temperatur und lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

5. Anilin mit Chlorsäure: Behandelt man das Anilin mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so wird es äusserst heftig angegriffen und in eine braune harzige Masse verwandelt, welche grösstentheils aus Chloranil (s. S. 142) und aus Chlorophenissäure (s. S. 253) besteht.

6. Anilin mit Chromsäure: Setzt man zu Anilin Chromsäure, so entsteht je nach der Concentration der Flüssigkeiten ein Niederschlag, der grün, blau oder schwarz ist. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages kennen wir zur Zeit noch nicht.

7. Anilin mit Phosphorsäure: Versetzt man nach *Nicholson* concentrirte gewöhnliche Phosphorsäure mit Anilin, so erhält man einen Krystallbrei, der aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden, in Wasser und Aether leicht, in Alkohol schwer löslichen Krystallblättchen $= 2(C^{12}H^7N, \widehat{HO}), HO, PO^5$ anschiesst. Dieses **gewöhnlich phosphorsaure Anilin** verliert bei 100° Anilin und färbt sich roth. Versetzt man die Lösung desselben mit viel überschüssiger gewöhnlicher Phosphorsäure, so erhält man beim Verdampfen ein anderes Salz $= C^{12}H^7N\,\widehat{HO}, 2\,HO, PO^5$ in weissen, an der Luft rosenroth werdenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen. Das **pyrophosphorsaure Anilin** $= C^{12}H^7N\,\widehat{HO}, HO, PO^5$ erhält man in weissen, an der Luft etwas roth werdenden, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslichen Nadeln, wenn man Anilin mit überschüssiger Pyrophosphorsäure erwärmt. **Metaphosphorsaures Anilin** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, PO^5$ fällt als weisse gallertartige Masse nieder, wenn man viel überschüssiges Anilin mit concentrirter Metaphosphorsäure vermischt.

8. Anilin mit Cyansäure: Leitet man nach *Hofmann* den Dampf von Cyansäurehydrat langsam in durch Eis gut abgekühltes wasserfreies Anilin, so bildet sich eine weisse Krystallmasse von sogenanntem **Carbamid-Carbanilid** $= C^{14}H^8N^2O^2$. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Anilin mit wässerigem Chlorcyangas in Berührung bringt (s. S. 882), oder wenn man Anilocyansäure mit Ammoniak sättigt, oder wenn man ein Gemenge der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kali gemeinschaftlich auf dem Wasserbade eindampft und aus dem Rückstand durch kaltes Wasser erst das schwefelsaure Kali entzieht, während das Carbamid-Carbanilid zurückbleibt; dann in siedend heissem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Nach letzterem Verfahren kann man sich das Carbamid-Carbanilid sehr leicht in grösserer Menge darstellen. — Diese Substanz ist weiss, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöslich und krystallisirt in weissen nadelförmigen Krystallen; sie ist nicht verbindungsfähig (vergl. unten).

Wird das Carbamid-Carbanilid erhitzt, so schmilzt es, entwickelt dann stürmisch Ammoniak und hinterlässt einen Rückstand, der zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese Masse mit viel Wasser ausgekocht, so löst sich die Cyanursäure (s. S. 60) auf, während ein neuer Körper, das **Carbanilid** = C[illegible] $= C^{12}H^6N, CO$ zurückbleibt. Diese eigenthümliche Verbindung lässt sich am leichtesten in grösserer Menge erhalten, wenn man reines Anilin mit wasserfreiem Phosgengas (s. Führer in die unorg. Chem., S. 200) in Berührung bringt, wobei sich sogleich eine krystallinische Masse bildet, welche ein Gemenge von Anilinchlorwasserstoff und Carbanilid ist; durch Auskochen mit Wasser wird das Anilinchlorwasserstoff gelöst, während das Carbanilid rein zurückbleibt. Ausserdem entsteht das Carbanilid auch, wenn man Cyansäurehydrat in der Wärme mit Anilin in Berührung bringt, oder wenn man die Anilocyansäure mit Wasser oder Anilin (s. S. 881) in Berührung bringt. Das Carbanilid krystallisirt in farblosen, zuweilen etwas violetten, seidenglänzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 205° schmelzenden, in höherer Temperatur unter Bildung scharfer zum Husten reizender Dämpfe sublimirenden Nadeln. Wird

das Carbanilid mit Kalilauge gekocht oder mit Kalihydrat rasch geschmolzen, so entsteht kohlensaures Kali, während Anilin frei wird.

Wird das Carbamid-Carbanilid mit concentrirter Kalilauge gekocht, so verflüchtigen sich Ammoniak und Anilin, während kohlensaures Kali zurückbleibt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sowohl das Carbamid-Carbanilid wie das reine Carbanilid in die Sulfanilidsäure (s. S. 875).

Chancel hat eine mit dem Carbamid-Carbanilid metamere Verbindung, das sogenannte **Carbanilamid** oder **Anilinharnstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2 + 2\,HO$ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffammoniak auf Nitrobenzamid (s. S. 235) erhalten. Diese Verbindung erscheint in schönen Krystallen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; sie entspricht nach *Chancel* dem gewöhnlichen Harnstoffe (s. S. 781) und kann als Harnstoff betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. des Radicales Phenyl ersetzt ist. Ihr wissenschaftlicher Name wäre dann **Phenylharnstoff** = $C^2H^3(C^{12}H^5)N^2O^2$. Der Anilinharnstoff lässt sich wie der reine Harnstoff mit Säuren vereinigen. Der **salpetersaure Anilinharnstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2, \widehat{HO}, NO^5$ krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krusten. **Anilinharnstoff-Chlorwasserstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2, HCl$ bildet strahlig gruppirte Nadeln, die sich mit Chlorplatin zu einem in langen, schönen, orangegelben Prismen krystallisirenden Salze vereinigen.

Erhitzt man den Anilinharnstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Sulfanilidsäure (s. S. 875). Kocht man Anilinharnstoff so lange mit concentrirter Kalilauge, als noch Ammoniak entweicht, so scheidet sich nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu der heissen alkalischen Flüssigkeit beim Erkalten die sogenannte **Carbanilsäure** oder **Carbanilidsäure** = $C^{14}H^7NO^4$ in orangegelben Krystallen aus. Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Anthranilsäure (s. S. 742), mit welcher sie wenigstens in ihren meisten Eigenschaften, sowie auch in der Zusammensetzung übereinstimmt. Ihre Salze liefern wie die der Anthranilsäure bei der trockenen Destillation Anilin.

Behandelt man nach *Chancel* nitrobenzoësaures Aethyloxyd (s. S. 598) mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so bildet sich **carbanilsaures Aethyloxyd, Carbanilethan** = $C^4H^5O, C^{14}H^6NO^3$, eine ölige, schwere, farblose, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung zu carbanilsaurem Kali und Alkohol zerfällt. Auf analoge Weise kann man ein carbanilsaures Methyloxyd erhalten.

Bringt man Anilin mit cyansaurem Aethyloxyd (s. S. 590) in Berührung, so bildet sich eine krystallinische Masse von **Aethylanilinharnstoff, Aethylphenylharnstoff** = $C^2H^2(C^4H^5)(C^{12}H^5)N^2O^2$. Diese Substanz lässt sich auch mit Säuren vereinigen und gehört in die Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe (vergl. S. 767). Wird sie mit Kalilauge destillirt, so zerfällt sie zu Kohlensäure, Aethylamin und Anilin.

9. Anilin und Oxalsäure: Sättigt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit Oxalsäure, so bildet sich sehr bald ein Krystallbrei von **oxalsaurem Anilin** = $C^{12}H^7N, \widehat{HO}, C^2O^3$. Dieser wird gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das oxalsaure Anilin erscheint in glänzenden, sternförmig vereinigten, in heissem Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslichen Säulen.

Das oxalsaure Anilin ist sehr unbeständig. Lässt man seine wässerige Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich sehr bald ein braunrothes Pulver ab. — Erhitzt man das trockene oxalsaure Anilin, so beginnt die Zersetzung schon we-

6. Anilin mit Chromsäure: Setzt man zu Anilin Chromsäure, so entsteht je nach der Concentration der Flüssigkeiten ein Niederschlag, der grün, blau oder schwarz ist. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages kennen wir zur Zeit noch nicht.

7. Anilin mit Phosphorsäure: Versetzt man nach *Nicholson* concentrirte gewöhnliche Phosphorsäure mit Anilin, so erhält man einen Krystallbrei, der aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden, in Wasser und Aether leicht, in Alkohol schwer löslichen Krystallblättchen $= 2(C^{12}H^{7}N, \widehat{HO}), HO, PO^{5}$ anschiesst. Dieses **gewöhnlich phosphorsaure Anilin** verliert bei 100° Anilin und färbt sich roth. Versetzt man die Lösung desselben mit viel überschüssiger gewöhnlicher Phosphorsäure, so erhält man beim Verdampfen ein anderes Salz $= C^{12}H^{7}N\,\widehat{HO}, 2\,HO, PO^{5}$ in weissen, an der Luft rosenroth werdenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen. Das **pyrophosphorsaure Anilin** $= C^{12}H^{7}N\,\widehat{HO}, HO, PO^{5}$ erhält man in weissen, an der Luft etwas roth werdenden, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslichen Nadeln, wenn man Anilin mit überschüssiger Pyrophosphorsäure erwärmt. **Metaphosphorsaures Anilin** $= C^{12}H^{7}N, \widehat{HO}, PO^{5}$ fällt als weisse gallertartige Masse nieder, wenn man viel überschüssiges Anilin mit concentrirter Metaphosphorsäure vermischt.

8. Anilin mit Cyansäure: Leitet man nach *Hofmann* den Dampf von Cyansäurehydrat langsam in durch Eis gut abgekühltes wasserfreies Anilin, so bildet sich eine weisse Krystallmasse von sogenanntem **Carbamid-Carbanilid** $= C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}$. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Anilin mit wässerigem Chlorcyangas in Berührung bringt (s. S. 882), oder wenn man Anilocyansäure mit Ammoniak sättigt, oder wenn man ein Gemenge der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kali gemeinschaftlich auf dem Wasserbade eindampft und aus dem Rückstand durch kaltes Wasser erst das schwefelsaure Kali entzieht, während das Carbamid-Carbanilid zurückbleibt; dann in siedend heissem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Nach letzterem Verfahren kann man sich das Carbamid-Carbanilid sehr leicht in grösserer Menge darstellen. — Diese Substanz ist weiss, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöslich und krystallisirt in weissen, nadelförmigen Krystallen; sie ist nicht verbindungsfähig (vergl. unten).

Wird das Carbamid-Carbanilid erhitzt, so schmilzt es, entwickelt dann stürmisch Ammoniak und hinterlässt einen Rückstand, der zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese Masse mit viel Wasser ausgekocht, so löst sich darin Cyanursäure (s. S. 60) auf, während ein neuer Körper, das **Carbanilid** $= C^{13}H\,NO$ $= C^{12}H^{6}N, CO$ zurückbleibt. Diese eigenthümliche Verbindung lässt sich am leichtesten in grösserer Menge erhalten, wenn man reines Anilin mit wasserfreiem Phosgengas (s. Führer in die unorg. Chem., S. 200) in Berührung bringt, wobei sich sogleich eine krystallinische Masse bildet, welche ein Gemenge von Anilinchlorwasserstoff und Carbanilid ist; durch Auskochen mit Wasser wird das Anilinchlorwasserstoff gelöst, während das Carbanilid rein zurückbleibt. Ausserdem entsteht das Carbanilid auch, wenn man Cyansäurehydrat in der Wärme mit Anilin in Berührung bringt, oder wenn man die Anilocyansäure mit Wasser oder Anilin (s. S. 881) in Berührung bringt. Das Carbanilid krystallisirt in farblosen, zuweilen etwas violetten, seidenglänzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 205° schmelzenden, in höherer Temperatur unter Bildung scharfer zum Husten reizender Dämpfe sublimirenden Nadeln. Wird

das Carbanilid mit Kalilauge gekocht oder mit Kalihydrat rasch geschmolzen, so entsteht kohlensaures Kali, während Anilin frei wird.

Wird das Carbamid-Carbanilid mit concentrirter Kalilauge gekocht, so verflüchtigen sich Ammoniak und Anilin, während kohlensaures Kali zurückbleibt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sowohl das Carbamid-Carbanilid wie das reine Carbanilid in die Sulfanilidsäure (s. S. 875).

Chancel hat eine mit dem Carbamid-Carbanilid metamere Verbindung, das sogenannte **Carbanilamid** oder **Anilinharnstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2 + 2\,HO$ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffammoniak auf Nitrobenzamid (s. S. 235) erhalten. Diese Verbindung erscheint in schönen Krystallen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; sie entspricht nach *Chancel* dem gewöhnlichen Harnstoffe (s. S. 781) und kann als Harnstoff betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. des Radicales Phenyl ersetzt ist. Ihr wissenschaftlicher Name wäre dann **Phenylharnstoff** = $C^2H^3(C^{12}H^5)N^2O^2$. Der Anilinharnstoff lässt sich wie der reine Harnstoff mit Säuren vereinigen. Der **salpetersaure Anilinharnstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2, \widehat{HO}, NO^5$ krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krusten. **Anilinharnstoff-Chlorwasserstoff** = $C^{14}H^8N^2O^2, HCl$ bildet strahlig gruppirte Nadeln, die sich mit Chlorplatin zu einem in langen, schönen, orangegelben Prismen krystallisirenden Salze vereinigen.

Erhitzt man den Anilinharnstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Sulfanilidsäure (s. S. 875). Kocht man Anilinharnstoff so lange mit concentrirter Kalilauge, als noch Ammoniak entweicht, so scheidet sich nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu der heissen alkalischen Flüssigkeit beim Erkalten die sogenannte **Carbanilsäure** oder **Carbanilidsäure** = $C^{14}H^7NO^4$ in orangegelben Krystallen aus. Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Anthranilsäure (s. S. 742), mit welcher sie wenigstens in ihren meisten Eigenschaften, sowie auch in der Zusammensetzung übereinstimmt. Ihre Salze liefern wie die der Anthranilsäure bei der trockenen Destillation Anilin.

Behandelt man nach *Chancel* nitrobenzoësaures Aethyloxyd (s. S. 598) mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so bildet sich **carbanilsaures Aethyloxyd, Carbanilethan** = $C^4H^5O, C^{14}H^6NO^3$, eine ölige, schwere, farblose, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung zu carbanilsaurem Kali und Alkohol zerfällt. Auf analoge Weise kann man ein carbanilsaures Methyloxyd erhalten.

Bringt man Anilin mit cyansaurem Aethyloxyd (s. S. 590) in Berührung, so bildet sich eine krystallinische Masse von **Aethylanilinharnstoff, Aethylphenylharnstoff** = $C^2H^2(C^4H^5)(C^{12}H^5)N^2O^2$. Diese Substanz lässt sich auch mit Säuren vereinigen und gehört in die Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe (vergl. S. 767). Wird sie mit Kalilauge destillirt, so zerfällt sie zu Kohlensäure, Aethylamin und Anilin.

9. Anilin und Oxalsäure: Sättigt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit Oxalsäure, so bildet sich sehr bald ein Krystallbrei von **oxalsaurem Anilin** = $C^{12}H^7N, \widehat{HO}, C^2O^3$. Dieser wird gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das oxalsaure Anilin erscheint in glänzenden, sternförmig vereinigten, in heissem Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslichen Säulen.

Das oxalsaure Anilin ist sehr unbeständig. Lässt man seine wässerige Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich sehr bald ein braunrothes Pulver ab. — Erhitzt man das trockene oxalsaure Anilin, so beginnt die Zersetzung schon we-

nige Grade über 100; es entweichen Kohlensäure, Wasser und Anilin, zuweilen auch etwas Kohlenoxydgas und in der Retorte zurück bleibt ein klarer, schwach röthlich gefärbter Rückstand, welcher beim Erkalten zu einer krystallinischen, aus zwei neuen Körpern bestehenden Masse erstarrt. Wird diese Masse mit Alkohol ausgekocht, so löst sich in diesem der eine Körper, das sogenannte **Formanilid, Aniloformamid** = $C^{14}H^{7}NO^{2} = C^{12}H^{6}N, C^{2}HO^{2}$ auf und wird rein erhalten, wenn man von der alkoholischen Lösung den Alkohol abdestillirt, den eingetrockneten Rückstand mit Wasser auszieht, wobei ein rother Körper ungelöst bleibt und die wässerige Lösung zur Krystallisation eindampft. Das Formanilid krystallisirt in farblosen, rechtwinkligen, in Wasser, Alkohol und selbst in Aether löslichen, neutral reagirenden, schwach bitter schmeckenden, bei 46° schmelzenden Prismen. Es ist metamer mit dem Benzamid (s. S. 243). Durch concentrirte Schwefelsäure wird es wie die meisten Anilide (s. oben S. 875) in Sulfanilidsäure verwandelt. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt es sich zu Anilin und zu ameisensaurem Kali.

Der zweite Körper, der sich beim Erhitzen des oxalsauren Anilins neben dem Formanilid bildet, ist das **Oxanilid, Aniloxamid** = $C^{14}H^{6}NO^{2} = C^{12}H^{5}N, C^{2}O^{2}$, welches beim Behandeln der Masse mit siedendem Alkohol ungelöst zurückbleibt und durch vorsichtige Sublimation gereinigt wird. Das Oxanilid bildet sich ausserdem auch beim Behandeln von Cyananilin mit verdünnten Säuren (s. S. 879) neben dem Oxamid-Oxanilid (s. S. 879). Das reine Oxanilid krystallisirt in blassen, der Borsäure ähnlichen, perlmutterglänzenden Schuppen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich, schmilzt bei 245°, siedet bei 320° und verwandelt sich hierbei ohne Zersetzung in höchst stechend riechende Dämpfe.

Wird das Oxanilid mit concentrirter Kalilauge gekocht, so verwandelt es sich allmälig in oxalsaures Kali und Anilin. Salpetersäure oxydirt das Oxanilid unter Entwicklung rother Dämpfe. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird das Oxanilid bis auf wenige Tropfen von Anilocyansäure (s. S. 881), welche übergehen, grösstentheils verkohlt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxanilid in der Kälte ohne Zersetzung auf und lässt dasselbe beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert niederfallen. Erhitzt man aber die schwefelsaure Lösung zum Sieden, so bildet sich die Sulfanilidsäure.

Erhitzt man reines Anilin etwa 20 Minuten lang mit einem grossen Ueberschusse von Oxalsäure so stark, dass das Gemenge im Schmelzen erhalten wird und kocht man die gebildete Masse mit Wasser aus, so bleibt Oxanilid zurück und aus der wässerigen Lösung erhält man beim Erkalten unreine Krystalle von saurem **oxanilidsaurem Anilin** = $C^{12}H^{7}N\widehat{HO}, HO, 2(C^{16}H^{6}NO^{5})$. Dieses Salz wird durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten und erscheint dann in farblosen, glanzlosen, gewundenen und verfilzten, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Nadeln.

Kocht man das saure oxanilidsaure Anilin mit Barytwasser, so wird Anilin frei und es scheidet sich unlöslicher, schuppig krystallinischer **oxanilsaurer Baryt** = $BaO, C^{16}H^{6}NO^{5}$ aus. Dieses Salz löst sich nur in sehr viel siedendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in schillernden, unter dem Microscope als Rhomboëder erscheinenden Krystallschuppen aus. Wird es mit einer äquivalenten Menge von verdünnter Schwefelsäure digerirt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus und aus der von diesem getrennten Flüssigkeit erhält man beim Verdampfen dünne, farblose, stark sauer reagirende, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht, in Alkohol etwas lösliche Krystallschuppen von **Oxanilidsäure, Oxanilsäure, Aniloxamidsäure** = $HO, C^{16}H^{6}NO^{5} = C^{12}H^{6}N, C^{2}O^{2} + HO, C^{2}O^{3}$. Wird die Oxanilidsäure allmälig erhitzt, so entwickelt sie Wasserdämpfe, Kohlenoxyd und Kohlensäuregas und es bleibt reines Oxanilid zurück. Kocht man die Oxanilidsäure längere Zeit mit concentrirter Kalilauge oder mit verdünnten Säuren, so zerfällt sie zu Oxalsäure und Anilin. — Die Oxanilidsäure vereinigt sich mit den Metalloxyden leicht zu farblosen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslichen Salzen, welche alle beim Erhitzen Anilin entwickeln und mit den entsprechenden isatinsauren Salzen (vergl. S. 733) metamer sind. Sättigt man die Oxanilidsäure mit heissem wässerigem Ammoniak, so erhält man beim Erkalten schöne farblose Schuppen von **neutralem oxanilidsaurem Ammoniak** = $H^{3}N, \widehat{HO}, C^{16}H^{6}NO^{5}$, und behandelt man dieses Salz mit Salzsäure, so verwandelt es sich in das **saure oxanilidsaure**

Ammoniak = $H^3N\widehat{HO}, HO, 2(C^{16}H^6NO^5)$, welches sich in kleinen, in Wasser sehr schwer löslichen Schüppchen ausscheidet. Das **oxanilidsaure Silberoxyd** = $AgO, C^{16}H^6NO^5$ bildet farblose krystallinische Tafeln.

10. Anilin und Bernsteinsäure: Erwärmt man ein Gemenge von Wasser, Bernsteinsäure und Anilin, so scheiden sich aus der erhaltenen Lösung beim Verdampfen sehr schöne, schwach rosenroth gefärbte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder schiefe rectanguläre Prismen von **bernsteinsaurem Anilin** = $C^{12}H^7N, \widehat{HO}, C^4H^2O^3$ ab.

Wird dieses Salz erhitzt, so geht es unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in das **Succinanilid** = $C^{16}H^8NO^2 = C^{12}H^6N + C^4H^2O^2$ über. Dieselbe Verbindung erhält man auch direct, wenn man fein gepulverte Bernsteinsäure mit Anilin bis zum Schmelzen erwärmt und 8—10 Minuten lang im Schmelzen erhält. Beim Erkalten bildet sich eine feste Krystallmasse, die aus zu Kugeln gruppirten Nadeln besteht und ausser Succinanilid zugleich auch noch Succinanil enthält, welch letzteres dem ersteren durch siedendes Wasser entzogen wird, wobei das Succinanilid ungelöst zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Dasselbe erscheint in büschelförmig vereinigten, zarten, weissen, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslichen, bei 220° schmelzenden Nadeln. Wird es mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so zerfällt es sogleich zu Anilin und bernsteinsaurem Kali. — Das **Succinanil** bildet sich wie eben erwähnt wurde, gemeinschaftlich mit dem Succinanilid und wird der erstarrten Masse durch Wasser entzogen. Aus der heissen wässerigen Lösung erhält man es in farblosen Blättchen, aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen verfilzten Nadeln heraus. Es ist = $C^{20}H^9NO^4$, das heisst = zweifach bernsteinsaures Anilin weniger 4 Aeq. Wasser. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 155° und scheint in höherer Temperatur ohne Zersetzung zu sublimiren. Wird es mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so zersetzt es sich zu bernsteinsaurem Kali und Anilin. Wird es mit Ammoniak und Alkohol längere Zeit zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Verdampfen **succinanilidsaures Ammoniak** = $H^3N\widehat{HO}, C^{20}H^{10}NO^5$ in undeutlich krystallinisch weissen Blättchen aus und versetzt man die siedend heisse Lösung derselben mit verdünnter Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten die reine **Succinanilidsäure**, **Succinanilsäure** = $HO, C^{20}H^{10}NO^5$ in glänzenden, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 157° schmelzenden, in höherer Temperatur zu Wasser und Succinanil zerfallenden, sauer reagirenden Blättchen heraus. Diese Säure bildet mit den verschiedenen Metalloxyden Salze, welche aber nur wenig untersucht sind. Das **succinanilidsaure Silberoxyd** = $AgO, C^{20}H^{10}NO^5$ ist weiss und im Wasser unauflöslich.

11. Anilin und Mellithsäure: Beide Körper vereinigen sich leicht zu einem in glänzend weissen, schon bei 105° sich zersetzenden Blättchen krystallisirenden Salze.

12. Anilin und Weinsäure: Beide Substanzen vereinigen sich leicht zu einem in langen Nadeln krystallisirenden Salze, welches zur Zeit noch nicht näher untersucht ist.

13. Anilin und Citronsäure: In der neuesten Zeit hat *Pebal* die Einwirkung der Citronsäure (welche nach ihm aus heiss gesättigter Lösung herauskrystallisirt = $3HO, C^{12}H^5O^{11}$ ist) auf das Anilin genau untersucht. Lässt man nach *Pebal* eine Mischung einer alkoholischen Lösung von Citronsäure mit etwas wasserhaltigem Anilin im luftleeren Raume über Schwefelsäure eintrocknen, so bildet sich eine dickflüssige braunrothe Masse, aus welcher sich erst nach längerer Zeit Krystalle von **citronsaurem Anilin** = $C^{12}H^7N\widehat{HO}, 2HO, C^{12}H^5O^{11}$ ausscheiden, welches durch Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol in feinen, zu Drusen vereinigten, schon unter 100° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln erhalten werden kann.

Wird das citronsaure Anilin auf 140—150° erwärmt, so verliert es 4 Aeq. Wasser und es bleibt ein Rückstand, der in Wasser gelöst, aus der wässerigen Lösung

beim Verdunsten warzenförmige Krystallkrusten der sogenannten **Citromonanilsäure** $= C^{24}H^{11}NO^{10} = C^{12}H^{6}N + C^{12}H^{5}O^{10}$ absetzt. Diese neue Verbindung reagirt sauer und bildet mit den Metalloxyden und Basen krystallisirbare Salze. Das **citromonanilsaure Silberoxyd** $= AgO, C^{24}H^{10}NO^{9}$ ist weiss und krystallinisch. Das **citromonanilsaure Anilin** $= C^{12}H^{7}N, \widehat{HO}, C^{24}H^{10}NO^{9}$ krystallisirt in kugelförmigen, in Wasser und Alkohol löslichen Drusen.

Erhitzt man nach *Pebal* krystallisirte Citronsäure mit einem kleinen Ueberschusse von wasserhaltigem öligem Anilin so lange auf 140—150°, bis sich nur noch wenige Dampfblasen entwickeln, so bleibt nach dem Erkalten eine braune glasartige Masse zurück, aus welcher durch Auskochen mit Wasser etwas Citromonanilsäure ausgezogen wird, während ein blassgelbes Pulver zurückbleibt, welches aus einem Gemenge zweier neuer eigenthümlicher Körper besteht. Löst man dieses nämlich in concentrirtem Alkohol auf, kocht die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle, so erhält man aus der Lösung zweierlei Krystalle zu gleicher Zeit. 1) **Citronanilid** $= C^{48}H^{23}N^{3}O^{8} = 3(C^{12}H^{6}N) + C^{12}H^{5}O^{8}$ in beim Trocknen über Schwefelsäure durchsichtig bleibenden, in Wasser kaum, in siedendem Alkohol wenig löslichen dünnen Prismen, welche beim Kochen mit nicht zu concentrirter Kalilauge oder mit Ammoniak keine Veränderung erleiden. 2) **Citrobianil** $= C^{36}H^{16}N^{2}O^{8} = 2(C^{12}H^{6}N) + C^{12}H^{4}O^{8}$ in beim Trocknen über Schwefelsäure verwitternden, dünnen, in Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich löslichen Prismen oder sechsseitigen Blättchen. Kocht man das Citrobianil längere Zeit mit Ammoniak, so erhält man citrobianilsaures Ammoniak, aus dessen Lösung durch Salzsäure die reine **Citrobianilsäure, Citrobianilidsäure** $= C^{36}H^{18}N^{2}O^{10}$ gefällt wird. Diese krystallisirt in seidenartigen, concentrisch geordneten Nadeln; sie enthält die Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser mehr als das Citrobianil, reagirt sauer und bildet leicht Salze. Das **citrobianilsaure Silberoxyd** $= AgO, C^{36}H^{17}N^{2}O^{9}$ ist ein weisser Niederschlag. Das **citrobianilsaure Anilin** $= C^{12}H^{7}N, \widehat{HO}, C^{36}H^{17}N^{2}O^{9}$ krystallisirt in farblosen Blättchen.

14. Anilin und Itaconsäure: Erhitzt man nach *Gottlieb* Itaconsäurehydrat (s. S. 130) mit einem Ueberschusse von Anilin in einer Retorte etwas über 182°, so destilliren Wasser und überschüssiges Anilin über und zurück bleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch erstarrt und fast ganz aus **Itaconanilid** $= C^{17}H^{8}NO^{2} = C^{12}H^{6}N + C^{5}H^{2}O^{2}$ besteht. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus siedendem 80procentigem Alkohol rein erhalten und erscheint als eine lockere, schwach glänzende, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 185° schmelzende und krystallinisch erstarrende, etwas ohne Zersetzung flüchtige Masse.

In einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Itaconanilid leicht löslich und aus der Lösung wird durch Wsser ein blassgelber, amorpher, pulverförmiger, in Wasser und Alkohol unlöslicher Körper $= C^{34}H^{11}5(NO^{4})N^{2}O^{4}$ gefällt, der durch Alkalien nicht verändert wird. — Das Itaconanilid wird durch verdünnte Alkalien ebenfalls nicht verändert.

Erhitzt man einen Ueberschuss von Itaconsäurehydrat mit wenig Anilin, dampft zur Trockniss ein, erhitzt den Rückstand wenig über 100°, so bildet sich eine Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine neue Säure, die **Itaconanilsäure, Itaconanilidsäure** $= C^{22}H^{11}NO^{6} = C^{12}H^{6}N, C^{5}H^{2}O^{2} + HO, C^{5}H^{2}O^{3}$ erhalten wird. Die Itaconanilsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, breiten, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in Anhäufungen tafelförmiger Krystalle; sie schmilzt bei 189° unter theilweiser Zersetzung und wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer auflöslich.

Mit den Metalloxyden bildet die Itaconanilsäure sehr beständige Salze. Das **itaconanilsaure Silberoxyd** $= AgO, C^{22}H^{10}NO^{5}$ krystallisirt in breiten, glänzenden, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser wenig löslichen Nadeln. Der **itaconsaure Baryt** $= BaO, C^{22}H^{10}NO^{5}$ bildet eine farblose, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse. Das **itaconanilsaure Kupferoxyd** $= CuO, C^{22}H^{10}NO^{5}$ ist ein lebhaft blaugrünes krystallinisches Pulver. — Wird die Itacon-

anilsäure auf 260° erhitzt, so verwandelt sie sich grösstentheils unter Ausscheidung von Wasser in Citraconsäure und Citraconanil (s. unten), welche überdestilliren, während Itaconsäure und Itaconanilid zurückbleiben.

15. Anilin und Citraconsäure: Sättigt man nach *Gottlieb* eine wässerige Auflösung von Citraconsäure (s. S. 131) mit Anilin, so erhält man beim Verdampfen der Lösung kein citraconsaures Anilin, sondern kleine undeutliche Krystalle von **Citraconanil** = $C^{22}H^{9}NO^{4} = C^{12}H^{5}N + C^{10}H^{4}O^{4}$. Das Citraconanil wird auch erhalten, wenn man ein Gemenge von wasserfreier Citraconsäure und Anilin auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, sowie es sich auch beim Erhitzen der Itaconanilsäure und bei mehreren andern Processen bildet. Das rohe Citraconanil wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und erscheint in weissen, bei 96° schmelzenden, über 100° unter Verbreitung eines Rosengeruches sublimirenden, in kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Es wird durch Chlorkalk nicht verändert.

Wird das Citraconanil mit verdünntem wässerigem Ammoniak etwa eine Viertelstunde lang gekocht, so scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure die **Citraconanilsäure** = $C^{22}H^{11}NO^{6}$ (ist mit der Itaconanilsäure metamer) als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge gleicher Theile Aether und 80procentigem Alkohol wird sie gereinigt und erscheint dann in kleinen, glänzenden, sauer reagirenden, in Wasser kaum löslichen, in der Wärme schmelzenden und unter Verlust von 2 Aeq. Wasser wieder in Citraconanil übergehenden, schweren Krystallen. Sie ist viel unbeständiger als die Itaconanilsäure und bildet auch mit den Metalloxyden unbeständige Salze.

Trägt man Citraconanil allmälig in eine sehr erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ein und lässt die gebildete Flüssigkeit in einem dünnen Strahle unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser fliessen, so scheidet sich **Citracondinitranil** = $C^{22}H^{7}N^{3}O^{12} = C^{22}H^{7}2(NO^{4})NO^{4}$ als weiche, harzige, blassschwefelgelbe Masse aus. Es wird mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und erscheint dann in feinen gelben Nadeln; es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht auflöslich; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter theilweiser Explosion. Kocht man das Citracondinitranil nur kurze Zeit mit kohlensaurem Natron, so scheidet sich aus der erhaltenen Flüssigkeit nach dem Erkalten ein krystallinischer gelber Körper aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in fast farblosen Nadeln erhalten werden kann und **Citracondinitranilsäure** = $C^{22}H^{9}2(NO^{4})NO^{6}$ ist. — Trägt man aber in eine siedende verdünnte Auflösung von kohlensaurem Natron allmälig Citracondinitranil ein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb, es entweicht Kohlensäure, in der Flüssigkeit befindet sich citraconsaures Natron und bei längerem Kochen scheidet sich ein neuer Körper, das **Dinitranilin** = $C^{12}H^{5}2(NO^{4})N$ als schweres, gelbes, krystallinisches Pulver ab.

Das Dinitranilin kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden; es erscheint in kleinen, unregelmässig blättrigen, grüngelben Krystallen, oder in grösseren deutlichen Tafeln. Es ist = Anilin, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. NO^{4} substituirt worden sind. Es ist völlig neutral, geruchlos, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 185° und bildet dann gelbe Dämpfe, die sich zu einem hellgelben Sublimate verdichten. Bei raschem Erhitzen verpufft es schwach. — Kocht man das Dinitranilin etwa zwei Stunden lang mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so entsteht sehr bald eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich feine dunkelrothe Nadeln einer neuen Basis absetzen, welche *Gottlieb* **Azophenylamin** = $C^{12}H^{7}N^{3}O^{4}$ nennt. Diese Basis wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und erscheint dann in feinen, langen, zu Gruppen vereinigten, lichtrothen, goldgelb schimmernden, in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslichen und dunkelrothe Lösungen bildenden Nadeln. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich das Azophenylamin scheinbar unzersetzt, bei raschem Erhitzen verpufft es. Es ist eine so schwache Basis, dass seine Salze schon durch Wasser wenigstens eine theilweise Zersetzung erleiden. Wird es aus den Lösungen seiner Salze durch ein Alkali ausgefällt, so erscheint es als ein ziegelrothes mattes Pulver. Das **Azophenylamin-Chlorwasserstoff** = $C^{12}H^{7}N^{3}O^{4}, HCl + 2HO$ krystallisirt in gelbbraunen Nadeln oder in hellbraun-

grünen, auf einzelnen Flächen blau reflectirenden schiefen Prismen. Das **oxalsaure Azophenylamin** = $C^{12}H^{7}N^{3}O^{4}, \widehat{HO}, C^{2}O^{3}$ bildet lange, braungelbe Prismen. Das **salpetersaure Azophenylamin** = $C^{12}H^{7}N^{3}O^{4}, \widehat{HO}, NO^{5}$ erscheint in grün, gelb und bläulich schillernden Blättchen. Das **schwefelsaure Azophenylamin** = $C^{12}H^{7}N^{3}O^{4}, \widehat{HO}, SO^{3}$ erscheint in grossen, gelben, fettglänzenden Schuppen. — Löst man das Azophenylamin in überschüssiger Citraconsäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit ein, so erhält man eine krystallinische Substanz, das **Citraconazophenylimid** = $C^{22}H^{9}N^{3}O^{8}$. Dieses kann in feinen, lockeren, schwefelgelben Nadeln krystallisirt erhalten werden. Verdampft man eine Auflösung von Azophenylamin in Oxalsäure auf dem Wasserbade, so erhält man einen braungrünen Rückstand, welcher grösstentheils **Oxalazophenylimid** = $C^{16}H^{5}N^{3}O^{8}$ ist.

Kocht man Jodanilin mit Citraconsäure und Wasser einige Zeit, so erhält man **Citraconjodanil** = $C^{22}H^{8}JNO^{4}$. Dasselbe krystallisirt in blassgelben Nadeln.

16. Anilin und Essigsäure: Bringt man Anilin mit wasserfreier Essigsäure ($C^{4}H^{3}O^{3}$) oder mit Chloracetyl ($C^{4}H^{3}ClO^{2}$) in Berührung, so bildet sich unter heftiger Einwirkung eine in prachtvollen, farblosen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslichen, bei 112° schmelzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Blättern krystallisirende Verbindung, das **Acetanilid** = $C^{16}H^{9}NO^{2}$. Dasselbe wird erst durch Kalihydrat in der Schmelzhitze zersetzt.

17. Anilin und Buttersäure: Bringt man Anilin mit wasserfreier Buttersäure ($C^{8}H^{7}O^{3}$) oder mit Chlorbutyryl ($C^{8}H^{7}ClO^{2}$) in Berührung, so entsteht unter heftiger Einwirkung **Butyranilid** = $C^{20}H^{13}NO^{2}$. Dieses krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, bei 90° schmelzenden, ohne Zersetzung sublimirbaren Blättchen.

18. Anilin und Baldriansäure: Versetzt man wasserfreie Baldriansäure mit Anilin, so erhält man **Valeranilid** = $C^{22}H^{15}NO^{2}$, welches in glänzenden, rectangulären, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 115° schmelzenden, bei 220° ohne Zersetzung sublimirenden Blättchen krystallisirt.

19. Anilin und Caprylsäure: Beim Vermischen von wasserfreier Caprylsäure und Anilin entsteht eine weiche butterartige Masse, welche hauptsächlich **Caprylanilid** enthält.

20. Anilin und Korksäure: Erhält man ein Gemenge von gleichen Mengen Anilin und Korksäure ungefähr 10 Minuten lang im Schmelzen, so bildet sich eine Masse, welche in siedendem Alkohol gelöst erst Krystalle von **Suberanilid** = $C^{20}H^{12}NO^{2}$ absetzt. Diese Verbindung erscheint in unvollkommen ausgebildeten rechtwinkligen Tafeln; sie ist in Wasser ganz, in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in siedendem Alkohol und Aether; bei 183° schmilzt sie und lässt sich grösstentheils ohne Zersetzung sublimiren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Anilin und korksaures Kali. — Zugleich mit dem Suberanilid bildet sich bei obiger Einwirkung stets auch **Suberanilidsäure, Suberanilsäure** = $C^{28}H^{19}NO^{6}$. Diese bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher sich das Suberanilid zuerst ausgeschieden hat und kann aus ihrer Lösung durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet krystallinische, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, sauer reagirende, bei 128° schmel-

zende Blättchen. Mit den Metalloxyden kann sie zu Salzen vereinigt werden, die jedoch nicht näher untersucht worden sind.

21. Anilin und Benzoësäure: Erwärmt man Anilin mit wasserfreier Benzoësäure, so entweichen Wasserdämpfe, es bilden sich beim Erkalten prächtige Krystallblätter von **Benzanilid** = $C^{26}H^{11}NO^2$. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von Chlorbenzoyl ($C^{14}H^5O^2Cl$) auf das Anilin. Sie ist weiss, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt und sublimirt in höherer Temperatur.

Mischt man ungefähr gleiche Volume von wasserfreiem Bittermandelöl und Anilin und erwärmt gelinde, so scheiden sich 2 Aeq. Wasser aus und es bildet sich eine krystallinische Masse, welche geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Diese neue Verbindung wurde **Benzoylanilid** = $C^{26}H^{11}N$ = $C^{12}H^5N + C^{14}H^6$ genannt. Durch Säuren wird sie zersetzt. Brom verwandelt sie unter lebhafter Einwirkung in Tribromanilin (s. S. 877).

22. Anilin und Anissäure: Durch Berührung beider Verbindungen im wasserfreien Zustande oder durch Einwirkung von Chloranisyl auf Anilin erhält man das **Anisanilid** = $C^{28}H^{13}NO^4$ in feinen Nadeln.

23. Anilin und Zimmtsäure: Bei Behandlung der wasserfreien Substanzen bildet sich **Cinnanilid** = $C^{30}H^{13}NO^2$ in feinen, ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln.

24. Anilin und Cuminsäure: Bringt man beide Substanzen im wasserfreien Zustande mit einander in Wechselwirkung, so entsteht Cumanilid = $C^{32}H^{17}NO^2$.

25. Anilin und Camphersäure: Erwärmt man Anilin mit wasserfreier Camphersäure, so bildet sich beim Erkalten eine glasartige Masse, welche aus zwei neuen Substanzen besteht. Behandelt man dieselbe nämlich mit heissem wässerigem Ammoniak, so bleibt **Camphoranil** = $C^{32}H^{19}NO^4$ ungelöst zurück; dasselbe kann aus der ätherischen Lösung in Nadeln krystallisirt erhalten werden; es schmilzt bei 116°, lässt sich scheinbar ohne Zersetzung verflüchtigen, ist in siedendem Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. In dem Ammoniak aufgelöst, befindet sich die **Camphoranilsäure, Camphoranilidsäure** = $C^{32}H^{21}NO^6$, diese wird aus der Lösung durch Salpetersäure in Flocken ausgefällt; sie ist meist harzartig, kann nur äusserst schwer zum Krystallisiren gebracht werden und zerfällt beim Erhitzen zu Anilin und wasserfreier Camphersäure. Ihre Salze sind nicht genau untersucht.

26. Anilin und Phtalsäure: Schmilzt man trockenes Anilin mit Phtalsäure zusammen, so erhält man das **Phtalanil** = $C^{28}H^9NO^4$, welches in sehr schönen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslichen, bei 203° schmelzenden und leicht ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisirt.

Wird es einige Zeit mit wässerigem Ammoniak gekocht und versetzt man dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten Blättchen von **Phtalanilsäure, Phtalanilidsäure** = $C^{28}H^{11}NO^6$ aus. Diese Säure ist wenig bekannt; sie schmilzt bei 192° und zersetzt sich dann wieder.

27. Anilin und Parabansäure: Setzt man Anilin zu einer kochenden Lösung der Parabansäure oder erwärmt man fein gepulverte Parabansäure nur wenig mit reinem Anilin, so bildet sich augenblicklich eine krystallinische Masse von **Oxaluranilid** = $C^{18}H^9N^3O^6$. Dieses krystallisirt in weissen, schwach perlmutter-

glänzenden, geruch- und geschmacklosen, in Wasser ganz, in Alkohol fast ganz unlöslichen Blättchen, die sich beim Erhitzen unter Ausstossung reizender Dämpfe zersetzen und mit Kalihydrat geschmolzen zu Anilin, Ammoniak, kohlensaurem und oxalsaurem Kali zersetzt werden.

Anilin mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, Sulfiden u. s. w.

1. Anilin und Chlorwasserstoff: Löst man Anilin in Salzsäure und verdampft die wässerige Lösung, so erhält man schöne, weisse, glänzende Nadeln oder Blättchen von **Anilin-Chlorwasserstoff** $= C^{12}H^7N, HCl$. Diese schmecken stechend, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und lassen sich ohne Zersetzung sublimiren.

Versetzt man die Lösung von Anilin-Chlorwasserstoff mit Chlorplatin, so bildet sich sehr bald ein aus orangegelben Nadeln bestehender Krystallbrei von **Chlorplatin-Anilinchlorwasserstoff** $= C^{12}H^7N, HCl + PtCl^2$. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Aether unauflöslich.

2. Anilin und Bromwasserstoff: Die Auflösung des Anilins in wässerigem Bromwasserstoff giebt beim Verdampfen sehr schöne Krystalle von **Anilin-Bromwasserstoff** $= C^{12}H^7N, HBr$.

3. Anilin und Jodwasserstoff: Wenn man Anilin in wässerigem Jodwasserstoff auflöst, so erhält man beim Verdampfen schöne, lange, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nur wenig lösliche Nadeln von **Anilin-Jodwasserstoff** $= C^{12}H^7N, HJ$.

4. Anilin und Chlorquecksilber: Versetzt man eine alkoholische Sublimatlösung mit einer alkoholischen Lösung von Anilin im Ueberschusse, so fällt **Anilin-Chlorquecksilber** $= C^{12}H^7N, HgCl$ in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, doch verliert diese Verbindung schon bei 60° ihr Anilin. Versetzt man eine wässerige Sublimatlösung mit einer alkoholischen Anilinlösung, so fällt **Anilin-dreifach Chlorquecksilber** $= C^{12}H^7N, 3\,HgCl$ als zartes, weisses, krystallinisches Pulver nieder. Beim Kochen mit Wasser wird es theilweise zersetzt und es bildet sich ein schweres citrongelbes Pulver.

5. Anilin und Platinmonochlorid: Mit dem Platinmonochlorid ($PtCl$) bildet das Anilin mehrere merkwürdige Verbindungen, wovon die eine $= C^{12}H^7N, PtCl$ als violettes Salz erscheint, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einer granatrothen Verbindung $= C^{12}H^7N, PtCl + HCl$ vereinigt. Ausserdem kennt man eine rosenrothe Verbindung $= 2(C^{12}H^7N) + PtCl$.

6. Anilin und Fluorsilicium: Leitet man zu Anilin reines Fluorkieselgas ($SiFl^2$), so scheidet sich eine weisse, schwach gelblich gefärbte, bei 100° ohne Zersetzung sublimirbare Masse aus, welche durch Behandlung mit wässerigem Alkohol in **Fluosilicanilid** $= C^{12}H^7N, \widehat{HO}, SiFl^2$ (?) übergeführt werden soll.

7. Anilin und Schwefelkohlenstoff: Erwärmt man eine Mischung von Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffbisulfid CS^2), Anilin und Alkohol in einer Flasche, so entweicht viel Schwefelwasserstoffgas und es bildet sich eine krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird und dann das **Sulfocarbanilid** $= C^{13}H^6NS = C^{12}H^6N, CS$ ist. Dieselbe Verbindung erhält man auch zugleich mit Schwefelcyanwasserstoff, wenn man Melanilin

mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff erwärmt, oder wenn man Anilin-Schwefelcyanwasserstoff (s. unten) einer trockenen Destillation unterwirft, wobei zugleich Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak entsteht, oder wenn man ein Gemenge von Anilin, Schwefelcyankalium und Schwefelsäure zusammen destillirt. Das reine Sulfocarbanilid krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, eigenthümlich den Händen lange anhaftend riechenden, intensiv bitter schmeckenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 140° schmelzenden, erst in hoher Temperatur sublimirenden Blättchen, welche unter dem Microscope als rhombische Tafeln erscheinen.

Das Sulfocarbanilid wird beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung verschiedener Nebenproducte in Sulfanilidsäure (s. S. 875) übergeführt. Schmilzt man das Sulfocarbanilid mit Kalihydrat zusammen, so entweicht Anilin und es bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium zurück. Kocht man es aber mit einer alkoholischen Kalilauge, so wird es unter Bildung von Schwefelkalium in Carbanilid (s. S. 884) übergeführt. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd zum Sieden, so bildet sich ebenfalls unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber Carbanilid.

8. Anilin und Schwefelcyanwasserstoff: Wenn man Anilin in Schwefelcyanwasserstoff auflöst, so scheiden sich rothe Oeltropfen einer Verbindung beider Körper ab, welche nur sehr langsam erstarren. Wird diese sonst nicht näher untersuchte Verbindung einer trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich hierbei Sulfocarbanilid (vergl. oben).

9. Anilin und Brommethyl oder Jodmethyl: Bringt man reines Anilin mit Brommethyl in Berührung, so erstarrt die Mischung schnell zu einer krystallinischen Masse von Methylanilin-Bromwasserstoff und destillirt man diese Masse mit Kalilauge, so erhält man das reine **Methylanilin, Methylphenylamil** (s. S. 768) = $C^{14}H^{9}N$ = $H(C^{2}H^{3})(C^{12}H^{5})N$ als durchsichtige, ölige, dem Anilin ähnlich riechende und schmeckende, bei 192° siedende Flüssigkeit. Dasselbe färbt eine Lösung von Chlorkalk schwächer blau als das reine Anilin.

Mit den Säuren bildet das Methylanilin sehr unbeständige Salze. Das **oxalsaure Methylanilin** ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich sehr leicht. Das **Chlorplatin-Methylanilinchlorwasserstoff** = $C^{14}H^{9}N$, $HCl + PtCl^{2}$ ist eine orangegelbe, krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung, die sich aber sehr bald schwärzt und vollständig zersetzt.

10. Anilin und Bromäthyl oder Jodäthyl: Erwärmt man Anilin mit überschüssigem Bromäthyl gelinde, so erhält man vierseitige Tafeln von Anilin-Bromwasserstoff und destillirt man diese mit Kalilauge, so besteht das Destillat grösstentheils aus **Aethylanilin, Aethylphenylanilin** (s. S. 768) = $C^{16}H^{11}N$ = $H(C^{4}H^{5})(C^{12}H^{5})N$, welches durch Kalihydrat entwässert werden kann. Das reine Aethylanilin ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, an der Luft sehr rasch braun werdendes, dem Anilin ähnlich riechendes und schmeckendes, bei 204° siedendes Oel von 0,954 spec. Gew. Es giebt mit Chlorkalklösung keine blaue Färbung, färbt aber Fichtenholz in saurer Lösung gelb.

Das Aethylanilin ist eine starke Basis und bildet mit den Säuren, Chloriden u. s. w. in Wasser so leicht lösliche Verbindungen, dass noch keine derselben aus der wässerigen Lösung krystallinisch erhalten werden konnte, was bei mehreren aus der alkoholischen Lösung möglich ist. Das **oxalsaure Aethylanilin**

krystallisirt in strahligen Massen. **Aethylanilin-Bromwasserstoff** = $C^{16}H^{11}N, HBr$ krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen, grossen prachtvollen, bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung flüchtigen Tafeln, welche bei raschem Erhitzen zu Anilin und Bromäthyl zerfallen. — Das **Chlorplatin-Aethylanilinchlorwasserstoff** = $C^{16}H^{11}N, HCl + PtCl^2$ ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann nur schwer in orangegelben Nadeln krystallisirt erhalten werden. — Leitet man Cyangas in eine alkoholische Lösung von Aethylanilin, so bilden sich lange gelbe Prismen von **Cyanäthylanilin** = $C^{16}H^{11}N + C^2N$. Leitet man Chlorcyangas in Aethylanilin, so bildet sich eine neue Substanz, die wahrscheinlich dem Melanilin entspricht. Auch Schwefelkohlenstoff und Phosgengas wirken sehr energisch auf das Aethylanilin ein.

Erwärmt man Aethylanilin mehrere Tage mit einem grossen Ueberschusse von Bromäthyl, so bildet sich die Bromwasserstoffverbindung einer neuen Basis in ausgezeichnet schönen, vierseitigen Tafeln und zersetzt man diese Verbindung durch Kalihydrat, so erhält man das **Diäthylanilin, Diäthylphenylamin** = $C^{20}H^{15}N = (C^4H^5)^2.(C^{12}H^5)N$. Diese gleicht fast in allen Eigenschaften dem Aethylanilin. Es ist eine farblose, erst bei 213° siedende Flüssigkeit von 0,939 spec. Gew. und zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es sich an der Luft nicht verändert. Das **Diäthylanilin-Bromwasserstoff** = $C^{20}H^{15}N, HBr$ krystallisirt sehr schön, verflüchtigt sich beim langsamen Erhitzen unzersetzt, bei plötzlichem Erhitzen zerfällt es aber zu Bromäthyl und Aethylanilin. Das **Chlorplatin-Diäthylanilinchlorwasserstoff** = $C^{20}H^{15}N, HCl + PtCl^2$ bildet gelbe, kreuzförmig vereinigte, in Wasser und Alkohol mässig lösliche Krystalle. — Erhitzt man Jodäthyl und Diäthylanilin in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einander, so vereinigen sie sich zu einer weissen Krystallmasse, dem **Diäthylanilin-Jodäthyl** = $C^{20}H^{15}N + C^4H^5J$ und digerirt man die Lösung dieser Verbindung in Wasser mit frisch gefälltem Silberoxyd, so bildet sich eine stark alkalisch reagirende bitter schmeckende Flüssigkeit, welche **Diäthylanilin-Aethyloxyd** = $C^{20}H^{15}N + C^4H^5O$ enthält, eine Verbindung, die mit den verschiedenen Säuren schwer krystallisirbare Salze bildet.

Behandelt man Aethylanilin mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Glasröhren, so erhält man die Jodwasserstoffverbindung einer neuen, doch noch nicht näher beschriebenen Basis, des **Methyläthylanilins, Methyläthylphenylamins** = $C^{18}H^{13}N = (C^2H^3)(C^4H^5)(C^{12}H^5)N$.

11. Anilin und Bromamyl oder Jodamyl: Eine Mischung von Anilin und überschüssigem Bromamyl verwandelt sich besonders unter Mitwirkung der Wärme in die Bromwasserstoffverbindung des **Amylanilins, Amylphenylamins** = $C^{22}H^{17}N = H(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N$. Aus dieser Verbindung wird durch Kali das reine Amylanilin abgeschieden. Dieses ist eine farblose, in der Kälte nach Rosen, in der Wärme nach Fuselöl riechende, bei 250° siedende ölige Flüssigkeit.

Das Amylanilin ist verbindungsfähig und bildet eigenthümlich fettglänzende, schön krystallisirende, in Wasser meist schwer lösliche Salze, die bis jetzt nicht genauer untersucht worden sind.

Erwärmt man das Amylanilin mit viel überschüssigem Bromamyl, so verwandelt es sich in die Bromwasserstoffverbindung des **Diamylanilins, Diamylphenylamins** = $C^{32}H^{27}N = (C^{10}H^{11})^2.(C^{12}H^5)N$. Diese Basis ist ein farbloses, erst bei 275—280° siedendes Oel; sie giebt mit den Säuren sehr schwer lösliche Salze. Das **Chlorplatin-Diamylanilinchlorwasserstoff** = $C^{32}H^{27}N, HCl + PtCl^2$ erscheint als ziegelrothe unlösliche Krystallmasse.

Erwärmt man Amylanilin mit viel überschüssigem Bromäthyl mehrere Tage, so bildet sich die Bromwasserstoffverbindung des **Aethylamylanilins, Aethylamylphenylamins** = $C^{26}H^{21}N = (C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N$. Diese Basis ist eine ölige, bei 262° siedende Flüssigkeit. Sie vereinigt sich mit den Säuren zu schön krystallisirbaren Salzen. Ihre Verbindung mit Bromwasserstoff zerfällt in der Hitze zu Aethylanilin und Bromamyl, aus welchen beiden Substanzen durch längere Digestion leicht wieder Aethylamylanilinbromwasserstoff entsteht. Das **Chlorplatin-Aethylamylanilinchlorwasserstoff** = $C^{26}H^{21}N, HCl + PtCl$ ist eine orangegelbe krystallinische Masse. — Lässt man Jodmethyl auf Aethylamylanilin einwirken, so vereinigen sich die beiden Körper zu **Aethylamylanilin-Jodmethyl** = $C^{26}H^{21}N + C^2H^3J$, und behandelt man diese krystallinische Substanz mit Wasser und Silberoxyd, so erhält man in der wässerigen Lösung eine sehr stark alkalisch reagirende Verbindung, der **Aethylamylanilin-Methyloxyd** = $C^{26}H^{21}N + C^2H^3O$, und wird diese Verbindung erhitzt, so entweicht ölbildendes Gas und es bildet sich das **Methylamylanilin,**

Dieses **Methylamylphenylamin** = $C^{24}H^{19}N = (C^2H^3)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5)N$ ist ein angenehm riechendes, mit den Säuren verbindbares, in Wasser fast unauflösliches Oel. Das **Chlorplatin-Methylamylanilinchlorwasserstoff** ist = $C^{24}H^{19}N, HCl + PtCl^2$.

12. Anilin und Jodcetyl: Lässt man nach *Fridau* etwas überschüssiges Anilin auf Jodcetyl einwirken, so bildet sich Anilinjodwasserstoff und zugleich entsteht **Cetylanilin, Cetylphenylamin** = $C^{44}H^{39}N = H(C^{32}H^{33})(C^{12}H^5)N$. Dieses erscheint im gereinigten Zustande in silberglänzenden, bei 42° schmelzenden, bei 28° zu einer gelblich weissen aus Krystallrosen gefügten Masse erstarrenden Blättchen; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht auflöslich, lässt sich mit den Säuren leicht zu meistens in Nadeln krystallisirenden weissen Salzen vereinigen.

Das **schwefelsaure Cetylanilin** bildet in Wasser sehr leicht lösliche weisse Nadeln. Das **oxalsaure Cetylanilin** krystallisirt in verworrenen weissen Nadeln. Das **Cetylanilin-Chlorwasserstoff** erscheint in weissen Nadeln und giebt mit Chlorplatin ein in röthlich weissen krystallinischen Flocken niederfallendes Salz = $C^{44}H^{39}N, HCl + PtCl^2$.

Wird das Cetylanilin mit noch mehr Jodcetyl ungefähr auf 110° erhitzt, so bildet sich die Jodwasserstoffverbindung des **Dicetylanilins, Dicetylphenylamins** = $C^{76}H^{71}N = (C^{32}H^{33})^2.(C^{12}H^5)N$. Das reine Dicetylanilin ist leicht schmelzbar, in Wasser nicht und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich. Das **Dicetylanilin-Chlorwasserstoff** ist körnig krystallinisch; seine Lösung giebt mit Chlorplatin einen weisslichen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann und = $C^{76}H^{71}N, HCl + PtCl^2$ ist.

Verbindungen: Die Verbindungen des Anilins sind bereits bei den Zersetzungsproducten desselben abgehandelt worden.

NATÜRLICHE SULFIDE.

Werfen wir einen prüfenden Blick über die Reihen der bis jetzt abgehandelten organischen Verbindungen, so vermissen wir selbst bei gründlicher Nachlese nur noch wenige wesentliche Glieder. Diese haben wir absichtlich noch zurückbehalten um sie hier in einem kurzen besondern Abschnitt zu betrachten. Schon früher fanden wir mehrmals Gelegenheit zu bemerken, dass die natürlichen organischen Verbindungen ausser den vier Grundelementen der organischen Chemie zuweilen auch mehr oder weniger Schwefel enthalten. Oftmals scheint dieser Schwefel mit zu den Bestandtheilen des der Verbindung zu Grunde liegenden Radicales zu gehören; oft spielt er die Rolle des anstatt Sauerstoff mit dem Radicale verbundenen Combustors. Besonders ausgezeichnet durch einen Schwefelgehalt fanden wir viele dem thierischen Organismus angehörende Verbindungen, so z. B. die Taurocholsäure (s. S. 662), welche an Alkali gebunden als Hauptbestandtheil der Galle auftritt und sich dadurch auszeichnet, dass sie sich äusserst leicht in Cholalsäure und in das schwefelreiche Taurin (s. S. 663) zersetzt. Ferner die Proteïnkörper (s. S. 672), welche kleinere Quantitäten von Schwefel enthalten, der wahrscheinlich auf verschiedene Weise gebunden vorkommt. Die Horngewebe (s. S. 709), deren noch wenig bekannter Hauptbestandtheil ziemlich reich an Schwefel ist und endlich das ausserordentlich schwefelreiche Cystin (s. S. 757), welches als ein seltener Bestandtheil der pathologischen Harnsteine zuweilen aufgefunden wird. — Allein auch die Pflanzen enthalten ausser den allgemeinen Proteïnkörpern zuweilen schwefelreiche Verbindungen, in welchen der Schwefel hauptsächlich die Rolle des Combustors spielt; und diesen natürlichen Sulfiden des Pflanzenreiches soll der vorliegende letzte Abschnitt gewidmet sein. Besonders ausgezeichnet durch einen Gehalt an Sulfiden, sind die Pflanzen, welche der Gruppe von *Cruciferen* angehören, die von *Endlicher Orthoploceae* genannt worden ist. Auch die in die Familie der *Liliaceen* gehörenden *Allium*-Arten, so wie die aus der Familie der *Umbelliferen* abstammenden

Ferula-Arten sind durch einen Gehalt an Sulfiden charakterisirt. Leider kennen wir zur Zeit nur wenige solcher natürlicher Sulfide gründlich, obschon es deren gewiss eine ziemliche Reihe giebt. Erwähnungswerth sind:

1. Sinapin . . . = $C^{34}H^{25}N^{2}S^{2}O^{10}$
2. Myronsäure . = ?
3. Knoblauchöl = $n\,(C^{6}H^{5}O) + m\,(C^{6}H^{5}S)$
4. Asafoetidaöl = $n\,(C^{12}H^{11}S) + m\,(C^{12}H^{11}S^{2})$.

1. Sinapin, Schwefelcyansinapin = $C^{34}H^{25}N^{2}S^{2}O^{10}$.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Das Sinapin findet sich neben viel Myrosin (s. S. 696) und fettem Oele in dem weissen Senfe (den Samenkörnern von *Sinapis alba*). Zu seiner Darstellung wird das weisse Senfpulver erst durch Behandeln mit Aether von dem fetten Oele befreit, das rückständige Pulver zur Verjagung des aufgesogenen Aethers gelinde erwärmt und dann in der Kälte so lange mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, bis keine rothgelbe, sondern eine hellgelbe Lösung erhalten wird. Dann kocht man das auf diese Weise behandelte Pulver mehrmals mit 90procentigem Alkohol aus, presst die Auszüge ab, filtrirt sie heiss und destillirt den grössten Theil des Alkohols ab. Aus dem Rückstand erhält man farblose Krystalle von Sinapin und zwar von 1 Pfund Senf ungefähr 0,5 Gramme. *)

Das reine Sinapin erscheint nach *Babo* als eine dem schwefelsauren Chinin ähnlich sehende, völlig farblose oder schwach gelbliche, sehr voluminöse, unter dem Microscope als ein Haufwerk von verfilzten Nadeln erscheinende, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Aether nicht auflösliche, bei 130° ohne Veränderung

*) Da diese Methode für die Darstellung grösserer Quantitäten des Sinapins zu theuer ist, so empfehlen *Babo* und *Hirschbrunn* zur Darstellung im Grossen, das Senfmehl durch Auspressen möglichst von dem fetten Oele zu befreien, den Rückstand zuerst mit kaltem, dann mit heissem 85procentigem Alkohol zu erschöpfen, die Auszüge zu vereinigen und von denselben im Kochsalzbade den grössten Theil des Weingeistes abzudestilliren, bis sich eine Probe des Rückstandes beim Erkalten in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und der Lösung des Sinapins trennt, worauf sehr viel ankömmt (die richtige Concentration soll sich sehr schwer treffen lassen). Man lässt dann den Rückstand erkalten, trennt die leichtere ölige Schichte von der schwereren wässerigen und lässt aus letzterer das Sinapin durch längeres (oft wochenlanges) Stehn herauskrystallisiren, welcher Process durch Zusatz von etwas Schwefelcyankalium, wodurch auch die Ausbeute vermehrt wird, beschleunigt werden kann. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem Leinwandfilter gesammelt, von der Mutterlauge durch Pressen möglichst befreit, aus heissem 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, endlich in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt und endlich aus der filtrirten wässerigen Lösung das reine Sinapin gewonnen.

schmelzende und zu einer amorphen glasartigen Masse erstarrende, geruchlose, etwas bitter schmeckende, vollkommen neutrale, weder sauer noch alkalisch reagirende Krystallmasse.

Umsetzungen und Zersetzungen: Das Sinapin ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In höherer Temperatur wird es erst braun, entwickelt dann übelriechende Dämpfe, eine flüchtige Basis nebst vielen andern Producten und hinterlässt eine glänzende Kohle. In concentrirter Schwefelsäure ist es leicht löslich und wird die Lösung erhitzt, so schwärzt sie sich, während zugleich Schwefelcyanwasserstoff (s. S. 68) entweicht; auch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Schwefelcyanwasserstoffdampf entwickelt und aus dem Rückstande erhält man beim Verdampfen eine weisse Krystallmasse. Aehnlich wie die Schwefelsäure wirkt concentrirte Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure löst das Sinapin mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung gelb und enthält dann Schwefelsäure.

Bringt man das Sinapin mit Alkalien, kohlensauren Alkalien, Erden, Bleioxyd, Bleiessig, organischen Basen (sogar mit Tabaksrauch) in Berührung, so färbt es sich sogleich intensiv gelb, welches Verhalten für diesen Körper sehr charakteristisch ist. — Kocht man die gelbe Auflösung des Sinapins in Kalilauge einige Zeit, so wird sie farblos und setzt man zu dieser entfärbten Flüssigkeit Salzsäure hinzu, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von **Sinapinsäure** $= 2\,HO, C^{22}H^{10}O^{8}$. Der Niederschlag wird gesammelt und durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die auf diese Weise gewonnene reine Sinapinsäure krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Aether nicht auflöslichen, bei 150—200° schmelzenden und krystallinisch erstarrenden kleinen Prismen.

Die Sinapinsäure vereinigt sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht löslichen, krystallisirbaren, mit den schweren Metalloxyden zu in Wasser schwer löslichen Salzen, welche sich alle mit Ausnahme des Barytsalzes sehr leicht zersetzen, sobald sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen. Das **sinapinsaure Kali oder Natron** färbt sich an der Luft erst roth, dann grün und endlich braun. Die Lösung des sinapinsauren Kalis giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Alaun weisse, mit Eisenchlorid ($Fe^{2}Cl^{3}$) einen rosenrothen oder purpurrothen Niederschlag. Bei Zusatz von Chlorgold ($AuCl^{3}$) wird sogleich metallisches Gold gefällt. Auch die Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze werden durch die Sinapinsäure leicht reducirt. Der **sinapinsaure Baryt** $= 2\,BaO, C^{22}H^{10}O^{8}$ ist weiss, in Wasser sehr schwer löslich und luftbeständig. Im Uebrigen hat die Sinapinsäure grosse Aehnlichkeit mit der Erythrinsäure (vergl. S. 334) und ist wahrscheinlich mit letzterer homolog.

$$\text{Erythrinsäure} = C^{20}H^{11}O^{10} = C^{40}H^{22}O^{20}$$
$$\text{Sinapinsäure} = C^{22}H^{12}O^{10} = C^{44}H^{24}O^{20}.$$

Die Sinapinsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie färbt sich in höherer Temperatur braun und es destillirt ein farbloses Oel, welches sich mit Ammoniak zu einer krystallinischen, gelblichen, in Wasser schwer löslichen Substanz vereinigt. Durch Salpetersäure wird die Sinapinsäure roth, durch Chlorwasser beim Erwärmen erst rosenroth, später purpurroth gefärbt.

Kocht man das Sinapin mit Barytwasser, so fällt bei längerem Kochen sinapinsaurer Baryt als gelbliches Pulver nieder und in der Flüssigkeit befinden sich Schwefelcyanbaryum und eine neue Basis, das **Sinkalin** $= C^{10}H^{14}NO^{2},HO$. Um letzteres rein darzustellen, wird die von dem sinapinsauren Baryt getrennte Lö-

sung mit schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, der entstandene Niederschlag von Schwefelcyankupfer abfiltrirt, die abgelaufene Flüssigkeit mit überschüssigem Baryt (zur Fällung der Schwefelsäure, des Kupferoxydes und Eisenoxydes) digerirt, wieder filtrirt, mit Kohlensäuregas gesättigt, wieder filtrirt (zur Entfernung des gefällten kohlensauren Barytes), etwas concentrirt, mit Salzsäure gesättigt und endlich am besten im luftleeren Raume eingedampft, wobei das reine Sinkalin als eine farblose oder schwach bräunliche, stark caustische, aus der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure anziehende Krystallmasse zurückbleibt.

Das Sinkalin ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und ist wohl die stärkste organische Basis, indem es wie Kali alle Metalloxyde, selbst Baryt und Kalk aus ihren Auflösungen fällt. Mit Thonerde und Chromoxyd giebt es im Uebermaasse lösliche Niederschläge. Es löst leicht Schwefel auf, verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelsinkalin und schwefelsaurem Sinkalin und aus dieser Lösung fällt nach Zusatz von Säuren Schwefelmilch zu Boden. Das Sinkalin bildet mit den Säuren zerfliessliche Salze. Das **Chlorplatin-Sinkalinchlorwasserstoff** $= C^{10}H^{14}NO^2, HCl + PtCl^2 + 2$ aq. krystallisirt in orangefarbenen Prismen oder sechsseitigen Tafeln. Das **Chlorgold-Sinkalinchlorwasserstoff** $= C^{10}H^{14}NO^2, HCl + AuCl^3$ erscheint als gelbes Krystallpulver oder aus der siedend heissen wässerigen Lösung in federförmig vereinigten Nadeln und Blättchen.

Modificationen und Constitution: Nach den interessanten Untersuchungen von *Babo* ist das in dem weissen Senf vorkommende Sinapin jedenfalls eine sehr complicirte Verbindung, die aber wie es scheint in zwei verschiedenen Zuständen erscheint. Wird es nach der oben im Texte mitgetheilten Vorschrift dargestellt, so giebt es mit Eisenoxydsalzen erst beim Erwärmen eine blutrothe Flüssigkeit. Wird es aber nach der in der Anmerkung mitgetheilten Vorschrift (zur Darstellung im Grossen) dargestellt, so giebt seine Lösung mit Eisenoxydsalzen sogleich die intensiv blutrothe Färbung, welche alle Schwefelcyanverbindungen (s. S. 68) hervorbringen, sonst verhalten sich die beiden Modificationen des Sinapins ganz gleich. Das Eisenoxydsalze röthende Sinapin giebt auch mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Schwefelcyansilber. Beide Modificationen des Sinapins zeigen aber nach *Will* in Folgendem ein gleiches Verhalten: Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung des Sinapins in 90procentigem Alkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so wird Schwefelcyanwasserstoff frei und beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit farblosen, stark sauer reagirenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, rectangulären Krystallblättchen. Sammelt man diese, wäscht sie mit absolutem Alkohol und reinigt sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol, so ergeben sie sich bei der Analyse als das zweifach schwefelsaure Salz einer eigenthümlichen Basis, welche *Babo* als **wirkliches Sinapin** $= C^{32}H^{24}NO^{10}$ betrachtet; sie sind also $= C^{32}H^{24}NO^{10}, \widehat{HO}, SO^3 + HO, SO^3$. Sucht man aus diesem Salze das wirkliche Sinapin durch Digestion mit Baryt in Freiheit zu setzen, so erhält man eine intensiv gelbe, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die sich beim Verdunsten grün, roth und endlich braun färbt und einen amorphen Rückstand hinterlässt. Es ist daher bis jetzt nicht gelungen, das wirkliche Sinapin im isolirten Zustande darzustellen, da es sich so ausserordentlich leicht zersetzt und hierbei gewöhnlich in Sinkalin und Sinapin-

säure zerfällt; dagegen kann das wirkliche Sinapin auf andere Säuren, z. B. auf Salpetersäure übergetragen werden, mit welcher es ein in feinen leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Salz bildet. Auch das Sinapin-Chlorwasserstoff ist dargestellt worden. Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, die sich mit Chlorplatin zu einem harzartigen, äusserst leicht zersetzbaren Körper vereinigen.

Alle diese Zersetzungen des aus dem Senfe darstellbaren Sinapins führen uns zu der gegründeten Annahme, dass dieser Körper am besten Schwefelcyansinapin genannt wird, indem er sich als eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit wirklichem Sinapin ($C^{32}H^{24}NO^{10}$) betrachten lässt. Seine rationelle Formel ist somit $= C^{32}H^{24}NO^{10} + HS, C^{2}NS$ ($= C^{34}H^{25}N^{2}S^{2}O^{10}$). Alle Thatsachen stimmen mit dieser Annahme vollständig überein; doch vermuthet *Babo*, dass sich in dem Senfe nur die Modification des natürlichen Sinapins (Schwefelcyansinapin) fertig gebildet findet, welche mit Eisenoxydsalzen nicht sogleich eine rothe Färbung giebt. Ausserdem ist wahrscheinlich auch etwas freies wirkliches Sinapin vorhanden, wodurch erklärlich wird, warum bei der Darstellung durch Zusatz von etwas Schwefelcyankalium eine grössere Ausbeute erzielt wird. *Babo* vermuthet endlich, dass sich im weissen Senfe noch eine andere schwefelhaltige Substanz finde, welche durch Emulsin oder Myrosin in Gährung versetzt werden könne und hierbei einen scharfen Körper entwickle.

2. Myronsäure, Myrosinsäure = ?

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten: Die Myronsäure findet sich an Kali gebunden in den Samenkörnern des schwarzen Senfes *(Sinapis nigra)* und steht in ihrer Constitution sehr wahrscheinlich dem im weissen Senfe vorkommenden Schwefelcyansinapin sehr nahe, ist aber leider bis jetzt nur unvollkommen bekannt. Zu ihrer Darstellung befreit man das bei 100° getrocknete Pulver des schwarzen Senfes so vollständig als möglich durch Pressen vom fetten Oele, zieht den rückständigen Kuchen erst mehrmals mit kaltem, dann mit auf 50—60° erwärmtem Weingeist aus, behandelt den ungelöst bleibenden Theil mit Wasser, verdampft die wässerige Lösung auf dem Wasserbade, zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus und löst das Zurückbleibende wieder in Wasser. Die nun erhaltene wässerige Lösung wird langsam eingedampft, dann längere Zeit in die Kälte gestellt, wobei sich farblose, durchsichtige, luftbeständige Krystalle von myronsaurem Kali ausscheiden, welche durch Waschen mit Alkohol noch gereinigt werden. Dieses Salz schmeckt kühlend und bitter, ist

in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unauflöslich. Werden 100 Thle. desselben mit 38 Thln. krystallisirter Weinsäure gemeinschaftlich in Wasser gelöst, so wird nach Zusatz von etwas Alkohol saures weinsaures Kali gefällt, während in der Lösung die Myronsäure bleibt, welche beim Verdunsten der Lösung als syrupdicke, nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche, farblose, deutlich sauer reagirende, geruchlose, bitter schmeckende, nicht ohne Zersetzung flüchtige Masse zurückbleibt.

Umsetzungen und Zersetzungen: Die Myronsäure entwickelt bei der trockenen Destillation viele noch nicht untersuchte Producte. Das myronsaure Kali hinterlässt beim Erhitzen schwefelsaures Kali unter Entwicklung eines Geruches nach verbranntem Schiesspulver. Concentrirte Salpetersäure färbt die Myronsäure roth und in der Lösung ist nach dem Erwärmen Schwefelsäure.

Die interessanteste und wichtigste Zersetzung erleidet aber die Myronsäure, sowie das myronsaure Kali, wenn man es in der wässerigen Lösung mit dem eiweissartigen Myrosin in Berührung bringt. Das Myrosin (s. S. 696) wirkt als Ferment und bewirkt besonders bei 30—40° die sogenannte **Senfölgährung**, wobei die Myronsäure in das ätherische Senföl und jedenfalls noch in andere Producte zerlegt wird, die aber zur Zeit noch nicht berücksichtigt worden sind.

Das **ätherische Senföl, Schwefelcyanallyl** $= C^8H^5NS^2 = C^6H^5S + C^2NS$ findet sich somit in dem frischen schwarzen Senfe nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst durch eine von dem Myrosin angeregte Gährung aus der allerdings noch sehr fraglichen Myronsäure. Zu seiner Darstellung wird gepulverter schwarzer Senfsamen nebst wenig weissem Senfsamenpulver (da der schwarze Senf oft zu wenig Myrosin enthält) mit Wasser zu einem Brei angerührt und einige Tage in einer Temperatur von 30—40° sich selbst überlassen; dann setzt man mehr Wasser zu und destillirt das Ganze. Mit den Wasserdämpfen entweicht das flüchtige Senföl; dieses wird in dem Destillate vom Wasser getrennt, nochmals mit Wasser destillirt, durch Chlorcalcium entwässert und endlich für sich rectificirt.

Das reine Senföl ist eine vollkommen farblose, wasserhelle, sehr leicht bewegliche, das Licht ausserordentlich brechende, durchdringend scharf und beissend, die Augen heftig zu Thränen reizend riechende, fürchterlich brennend und beissend schmeckende, bei 143—148° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von 1,009—1,015 spec. Gew. Mit der Haut in Berührung gebracht erregt es sehr heftiges Brennen und wirkt blasenziehend. Es löst in der Wärme bedeutende Mengen von Schwefel und Phosphor auf, welche sich beim Erkalten wieder krystallinisch abscheiden. *)

*) Ausser dem schwarzen Senfe liefern auch noch viele andere mit dem Senf verwandte Pflanzen bei ihrer Gährung flüchtige schwefelhaltige Oele, die entweder

Wird das Senföl in einem gut verschlossenen Gefässe den Wirkungen der Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich nach und nach dunkelgelb und setzt einen orangegelben Körper in geringer Menge ab.

Wird Senföl mit mässig concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt, so entsteht erst unter lebhafter Entwicklung von salpetriger Säure eine gelbe, spröde, harzige, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether schwer lösliche Masse, das **Nitrosinapylharz** $= 2(C^8H^5NS^2) + C^8H^2\,3(NO^4)N$. Erhitzt man noch länger mit Salpetersäure, bis eine klare gelbe Lösung erhalten wird, so scheidet sich beim Verdampfen viel Oxalsäure aus und aus der Flüssigkeit lässt sich eine neue Säure, die **Nitrosinapylsäure** $= (C^{18}H^9\,3[NO^4]N^3S), NO^5$ (?) darstellen. Diese ist gelb, wachsartig, leicht schmelzbar, in Wasser leicht auflöslich und bildet mit den Metalloxyden gelbe nicht krystallisirbare Salze. Wird sie mit viel Salpetersäure erhitzt, so zersetzt sie sich vollständig zu Oxalsäure und Schwefelsäure.

Setzt man Senföl tropfenweise zu einer alkoholischen Kalilösung, so erfolgt eine heftige Reaction, der Geruch des Senföles verschwindet vollständig, es scheidet sich kohlensaures Kali aus, und versetzt man die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein **schweres Oel** aus. Dieses wird mit Wasser gewaschen, mit einer gesättigten Kochsalzlösung destillirt und durch Chlorcalcium entwässert. Es ist $= C^{14}H^{14}S^2N^2O^2$, vollkommen durchsichtig, von mildem süsslichem, nicht brennendem Geschmack. Es siedet bei 215—218°, kann jedoch nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sondern verliert für sich erhitzt Ammoniak und hinterlässt einen braunen harzigen Rückstand. Seine Lösung giebt mit Chlorplatin und Chlorquecksilber Niederschläge. Zugleich mit dieser öligen Substanz bildet sich bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf das Senföl noch eine zweite Verbindung, welche in der Lösung bleibt, aus welcher durch Zusatz von Wasser das Oel gefällt worden. Wird die von dem Oel getrennte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man Krystalle des Kalisalzes einer eigenthümlichen, jedoch noch nicht näher ermittelten Säure.

Wird Senföl mit Barytwasser auf dem Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft, so bildet sich kohlensaurer Baryt, Schwefelbaryum und eine neue Basis, das **Sinapolin** $= C^{14}H^{12}N^2O^2$, welches dem Rückstand durch Alkohol entzogen werden kann. Dieselbe Basis erhält man auch, wenn man Senföl längere Zeit mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Bleioxyd digerirt, wobei Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd niederfallen, während das Sinapolin in der heissen wässerigen Flüssigkeit gelöst bleibt und nach dem Filtriren und Erkalten herauskrystallisirt. Das Sinapolin krystallisirt in fettig anzufühlenden, glänzenden, alkalisch reagirenden, bei 100° schmelzenden und krystallinisch erstarrenden, in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslichen, theilweise ohne Zersetzung flüchtigen Blättern. Es vereinigt sich mit den Säuren zu leicht löslichen, schwer krystallisirbaren Salzen, die nicht näher untersucht worden sind.

Wird Senföl mit dem 3—4fachen Volumen von sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak geschüttelt, so erstarrt das Ganze zu einer weissen Krystallmasse und selbst die von den Krystallen durch Pressen getrennte Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch bis zum letzten Tropfen Krystalle. Es bildet sich nämlich hierbei, indem das Ammoniak sogleich mit dem Senföl in Verbindung tritt, eine neue Basis, das sogenannte **Thiosinamin, Senfölammoniak** $= C^8H^8N^2S^2 = H^3N + C^6H^5S, C^2NS$. Dieses krystallisirt in farblosen, geruchlosen, anhaltend bitter schmeckenden, bei 70° schmelzenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, genau die Form des ameisensauren Barytes besitzenden Prismen. Das Thiosinamin reagirt nicht alkalisch; seine Verbindungen mit den Säuren sind sehr unbeständig und können nicht im festen Zustande erhalten werden. Das **Chlorplatin-Thiosinaminchlorwasserstoff** $= C^8H^8N^2S^2, HCl + PtCl^2$ erscheint als gelbrother krystallinischer Niederschlag. **Thiosinamin-Chlorquecksilber** ist $= C^8H^8N^2S^2 + 2HgCl$. **Salpetersaures Silberoxyd-Thiosinamin** $= C^8H^8N^2S^2, AgO, NO^5$ ist ein weisser, voluminöser, in lauwarmem Wasser ohne Zersetzung löslicher, krystallinischer Niederschlag und entsteht, wenn man eine Auflösung von Thiosinamin mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

mit dem Senföl identisch sind oder wenigstens zu demselben in naher Beziehung stehen. Die Wurzel des Meerrettigs *(Cochlearia Armoracia)* z. B. ist durch das scharfe Oel, welches sich bei der Gährung derselben entwickelt, ausgezeichnet. Auch das Löffelkraut, *Cochlearia officinalis*, liefert ein dem Senföl sehr ähnliches Oel; ebenso das Kraut von *Thlaspi arvensis* und anderer *Thlaspi*-Arten; das Kraut von *Lepidium ruderale, campestre* und *sativum*; die Rettigwurzel *(Raphanus sativus)*, die Samen von *Brassica Napus* u. s. w. — Alle diese schwefelhaltigen Oele sind leider noch durchaus unbekannt und es sind zuverlässige Untersuchungen derselben daher sehr wünschenswerth.

Das Thiosinamin wird durch Brom sehr rasch zersetzt. Salpetersäure zerstört es ebenfalls und verwandelt den Schwefel desselben in Schwefelsäure. Kocht man es mit starker Kalilauge, so entweicht Ammoniak. Wird das Thiosinamin anhaltend mit Barytwasser gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt aus, es entsteht Schwefelbaryum und zugleich eine neue noch nicht analysirte Basis. Reibt man festes Thiosinamin mit Quecksilber zusammen, so scheidet sich, indem die Masse flüssig wird, schwarzes Schwefelquecksilber aus und es bildet sich eine neue Basis, das **Sinamin** = $C^8H^6N^2$. Dieses kann noch leichter auf die Weise dargestellt werden, dass man das feste Thiosinamin mit gut ausgewaschenem, frisch gefälltem, noch feuchtem Bleioxydhydrat zusammenreibt, in einem Wasserbade in einem bedeckten Gefässe gelinde erwärmt und so lange unter öfterem Umrühren digerirt, bis eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge keinen Niederschlag mehr giebt. Dann wird die Masse mit siedend heissem Wasser vermischt und filtrirt; doch bleibt ein Theil des Sinamins so hartnäckig bei dem auf dem Filter befindlichen Schwefelblei zurück, dass dieses letzterem nach dem Trocknen nur durch Kochen mit Alkohol entzogen werden kann. Die erhaltene wässerige Lösung des Sinamins wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke concentrirt und dann einige Monate sich selbst überlassen, wobei sich allmälig das Sinamin in harten, glänzenden, vierseitigen Säulen, welche 1 Aeq. Hydratwasser enthalten, also = $HO, C^8H^6N^2$ sind, ausscheidet. Es ist geruchlos, von anhaltend bitterm Geschmack, reagirt stark alkalisch auf Pflanzenfarben, verliert im luftleeren Raume über Schwefelsäure, indem etwas Wasser fortgeht, seinen Glanz. Bei 100° schmilzt dasselbe und verliert sein Hydratwasser allmälig vollständig. Wird das Sinamin stärker erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und es bleibt ein kaum gefärbter, harziger, in Säuren löslicher Rückstand. Das Sinamin ist eine starke Basis, fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, treibt selbst das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, giebt mit Gerbsäure einen weissen, schwer löslichen Niederschlag, vereinigt sich mit Oxalsäure zu einem sehr schwer krystallisirenden Salze; dagegen können die Verbindungen mit den übrigen Sauerstoffsäuren nicht im festen Zustande erhalten werden. Das **Chlorplatin-Sinaminchlorwasserstoff** = $C^8H^6N^2, HCl + PtCl^2$ (?) ist ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag. Das **Sinamin-Chlorquecksilber** = $C^8H^6N^2 + 2HgCl$ ist ein dicker weisser Niederschlag. — Leitet man über krystallisirtes Sinamin Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, so tritt eine Zersetzung ein, es entweichen Wasser und Schwefelwasserstoffammoniak und es hinterbleibt ein hellbrauner, durchsichtiger, geruchloser Körper.

Setzt man nach *Zinin* zu einer Auflösung von 1 Thl. Naphtalidin (s. S. 532) in 8 Thln. 90procentigem Alkohol, Senföl, so scheiden sich nach einiger Zeit zu strahlenförmigen Halbkugeln gruppirte, weisse, aus flachen Nadeln bestehende, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leichter, in Aether schwer lösliche, bei 130° schmelzende und zu einer weissen körnig-krystallinischen Masse erstarrende, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtige Krystalle von **Senfölnaphtalidin** = $C^{28}H^{14}N^2S^2 = C^{20}H^9N + C^8H^5NS^2$ aus. Diese Verbindung scheint keine basischen Eigenschaften zu besitzen; durch Salpetersäure wird sie in der Wärme zerstört; aus verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirt sie unverändert. Beim Erwärmen mit Bleioxydhydrat scheidet sich Schwefelblei aus und es bildet sich ein Körper, der aus der alkoholischen Lösung in weissen seidenglänzenden Krystallen anschiesst.

Versetzt man nach *Zinin* ferner eine Auflösung von 1 Thl. Anilin (s. S. 873) in 4 Thln. Alkohol mit einer äquivalenten Menge Senföl, so tritt Erwärmung ein, der Geruch des letzteren verschwindet sehr bald und beim Abkühlen scheiden sich feine, blättrige, farblose, geruch- und geschmacklose, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 95° schmelzende und strahlig-krystallinisch erstarrende, nicht ohne Zersetzung flüchtige indifferente Krystalle oder vier- bis sechsseitige Tafeln von **Senfölanilin** = $C^{20}H^{12}N^2S^2 = C^{12}H^7N + C^8H^5NS^2$ aus. Salpetersäure zerstört das Senfölanilin. Bleioxydhydrat entzieht demselben den Schwefel und es bildet sich eine neue in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

Leitet man nach *Hinterberger* Aethylamindampf in durch Eis abgekühltes Senföl, so entsteht unter lebhafter Einwirkung eine syrupdicke, nach Aethylamin riechende, gewürzhaft bitter schmeckende Flüssigkeit, welche selbst bei längerem Stehen keine Krystalle giebt, sich rothbraun färbt und beim Erhitzen weisse Nebel entwickelt, die sich zu ölartigen, alkalisch reagirenden, mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung gebenden Tropfen condensiren. Diese syrupdicke Flüssigkeit enthält als Hauptbestandtheil eine dem Thiosinamin homologe Basis, das **Thiosinäthylamin** = $C^{12}H^{12}N^2S^2$, welches jedoch noch nicht rein dargestellt werden konnte; dagegen erhält man das **Chlorplatin-Thiosinäthylaminchlorwasserstoff** = $C^{12}H^{12}N^2S^2, HCl + PtCl^2$ in gelben, nadel-

förmigen, luftbeständigen, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Krystallen, wenn man die beim Behandeln von Senföl mit Aethylamin entstandene syrupdicke Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas sättigt, wodurch sie noch dicker wird, dann die gesättigte Masse in wasserfreiem Alkohol auflöst und eine alkoholische Lösung von Chlorplatin zusetzt. — Wird die syrupdicke bei der Einwirkung des Aethylamins auf das Senföl entstandene Flüssigkeit so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, bis eine Probe der abfiltrirten Lösung mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali keinen schwarzen Niederschlag mehr giebt, so scheidet sich aller Schwefel als Schwefelblei aus und man erhält eine neue, dem Sinamin homologe Basis, das **Sinäthylamin** = $C^{12}H^{10}N^2$, welches auf ganz dieselbe Weise wie das Sinamin dargestellt wird. Das Sinäthylamin krystallisirt in dendritartig gruppirten, sehr bitter schmeckenden, alkalisch reagirenden, in Alkohol und Aether löslichen, bei 100° schmelzenden und krystallinisch erstarrenden Nadeln. Das **Chlorplatin-Sinäthylaminchlorwasserstoff** = $C^{12}H^{10}N^2, HCl + PtCl^2$ erscheint in rothgelben, federförmigen Krystallen. **Sinäthylamin-Chlorquecksilber** = $C^{12}H^{10}N^2 + 3\,HgCl$ ist eine gelblich weisse, krystallinische Verbindung.

Analoge Basen bilden sich wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Methylamin, Propylamin, Amylamin u. s. w. auf das Senföl; doch fehlen hierauf bezügliche Untersuchungen.

Das Senföl wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Chlorquecksilber, Chlorplatin und andere Chloride krystallinisch gefällt; die Niederschläge bestehen aus eigenthümlichen Verbindungen dieses Oeles mit den Chloriden, die aber zur Zeit noch nicht analysirt worden sind. — Man kann das Senföl als eine Verbindung von Schwefelcyan (C^2NS) mit dem Sulfide eines eigenthümlichen Radicales, des Allyls = C^6H^5 (vergl. Knoblauchöl) betrachten und hat es daher auch Schwefelcyanallyl genannt. Für diese Annahme spricht besonders der Umstand, dass wenn man Senföl in einer verschlossenen Röhre mit einfach Schwefelkalium erhitzt, Schwefelcyankalium (KS, C^2NS) gebildet wird, während reines Schwefelallyl = C^6H^5S (s. b. Knoblauchöl) frei wird. — Erwärmt man Senföl mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium längere Zeit in einer verschlossenen Glasröhre, so entsteht ebenfalls Schwefelcyankalium, während ziemlich viele ausserordentlich stark nach *Asa foetida* riechende Nadeln sublimiren, welche wahrscheinlich zweifach oder dreifach Schwefelallyl sind. — Erwärmt man das Senföl in einer verschlossenen Röhre 10 bis 12 Stunden lang mit Natronkalk auf 120°, so bildet sich wieder Schwefelcyankalium und zugleich Allyloxyd = C^6H^5O (s. beim Knoblauchöl), welches, wenn man eine knieförmig gebogene Glasröhre zu diesem Versuche angewandt hat, in den leeren Schenkel der Röhre, den man kühl hält, überdestillirt.

3. Knoblauchöl = $n(C^6H^5O) + m(C^6H^5S)$.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Constitution: Das Knoblauchöl findet sich, wie es scheint, fertig gebildet in den Zwiebeln von *Allium sativum* (Knoblauch) und wahrscheinlich auch in den Zwiebeln anderer *Allium*-Arten; auch in dem Kraute von *Alliaria officinalis* soll es in geringer Menge vorkommen. Zu seiner Darstellung destillirt man den Knoblauch mit Wasser und erhält aus einem Centner desselben hierbei etwa 3—4 Unzen eines braungelben, in dem Wasser untersinkenden, höchst

widerlich nach Knoblauch riechenden Oeles. Wird dieses rohe Oel erhitzt, so beginnt es bei 150°, indem es sich tief dunkelbraun färbt, plötzlich zu sieden, zersetzt sich jedoch hierbei fast augenblicklich, ohne dass etwas überdestillirt, unter Ausstossung unerträglich erstickend riechender Dämpfe zu einer klebrigen, fast schwarzen, in der Retorte zurückbleibenden Masse. Wird dagegen das rohe Knoblauchöl in einem Destillationsapparate im Kochsalzbade erhitzt, so kommt es nicht ins Sieden, aber es destilliren doch etwa zwei Dritttheile desselben über und das Destillat ist das gereinigte Knoblauchöl, während in der Retorte eine dickflüssige, dunkelbraune, widerlich riechende Masse zurückbleibt. Das auf diese Weise gewonnene gereinigte Knoblauchöl ist eine blassgelbe, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende, durchdringend widrig aromatisch nach Knoblauch riechende, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Dieses Oel enthält nach den Untersuchungen von *Werthheim* dasselbe Radical Allyl $= C^6H^5$, welches auch dem ätherischen Senföl (vergl. oben) zu Grunde liegt, und zwar theils verbunden mit Sauerstoff als Allyloxyd (C^6H^5O), theils verbunden mit 1 Aeq. Schwefel als einfach Schwefelallyl (C^6H^5S) oder mit mehreren Aeq. Schwefel als mehrfach Schwefelallyl ($C^6H^5S^x$). Es ist somit ein wechselndes Gemenge von Allyloxyd und einfach oder mehrfach Schwefelallyl.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das gereinigte Knoblauchöl mit metallischem Kalium in Berührung gebracht, so entweicht eine geringe Menge eines mit blassblauer Flamme brennenden Gases, das Oel bedeckt sich mit einer lederbraunen Haut und es bildet sich eine harzige Masse. Wird diese gelinde erhitzt, so entweicht reines **Schwefelallyl** $= C^6H^5S$. Dieses ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende, ohne Zersetzung flüchtige, auf Wasser schwimmende, darin wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, durchdringend aromatisch nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

Das Schwefelallyl zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es sich mit andern Sulfiden zu eigenthümlichen Salzen vereinigen kann. So bildet es mit Schwefelquecksilber eine weisse Verbindung $= C^6H^5S + 2HgS$; mit Schwefelsilber ebenfalls ein weisses, doch sehr leicht zersetzbares Salz; mit Schwefelplatin ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, kermesbraunes, pulverförmiges Salz $= C^6H^5S + PtS^2$; mit Schwefelgold eine gelbe Verbindung u. s. w. Concentrirte Schwefelsäure löst das Schwefelallyl mit tief indigblauer Farbe; trockenes Chlorwasserstoffgas wird vom Schwefelallyl mit Begierde absorbirt und es entsteht eine dunkel indigblaue Flüssigkeit, welche aber bei längerem Stehen oder Erwärmen wieder farblos wird. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Schwefelallyl, es bilden sich Schwefelsäure, Oxalsäure und noch andere nicht näher untersuchte Producte. Kalium zersetzt das Allylsulfid nicht.

Setzt man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise gereinig-

tes Knoblauchöl hinzu, so dass das Silbersalz jedenfalls im Ueberschusse bleibt, lässt das Ganze 24 Stunden ruhig stehen, erhitzt es rasch zum Kochen und filtrirt siedend heiss, so bleibt auf dem Filter nur schwarzes Schwefelsilber. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man aber beim Erkalten lebhaft glänzende, flache, fächerartig gruppirte, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Krystallprismen von **salpetersaurem Allyloxyd-Silberoxyd** $= C^6H^5O, AgO, NO^5$. Dieses merkwürdige Salz wird durch Waschen mit Alkohol und wenig Wasser gereinigt; es schwärzt sich am Lichte sowie auch beim Erwärmen auf 100°, ohne jedoch eine bedeutende Zersetzung zu erleiden.

Wird das salpetersaure Allyloxyd-Silberoxyd rasch erhitzt, so verpufft es und brennt hierbei unter Hinterlassung von metallischem Silber ab. Durch rauchende Salpetersäure wird es zerstört. Salzsäure erzeugt in seiner Lösung einen Niederschlag von Chlorsilber und die darüber stehende Flüssigkeit nimmt einen besondern Geruch an. Versetzt man aber das salpetersaure Allyloxyd-Silberoxyd mit Ammoniak, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sogleich reines **Allyloxyd** $= C^6H^5O$ als wasserhelle, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende, eigenthümlich unangenehm riechende Flüssigkeit aus. Das Allyloxyd absorbirt aber so rasch Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, dass man es nur bei völligem Abschluss der Luft rein erhalten kann. Wie wir schon oben gesehen haben, entsteht es auch beim längeren Erhitzen von Senföl mit Natronkalk.

Vermischt man die concentrirten Lösungen von gereinigtem Knoblauchöl und Sublimat (HgCl) in Alkohol, so entsteht ein dicker, weisser, durch Zusatz von Wasser noch bedeutender werdender Niederschlag, welcher aus verschiedenen Verbindungen von **Schwefelallylschwefelquecksilber** mit **Chlorallylchlorquecksilber** besteht. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, so geht eine dieser Verbindungen $= C^6H^5S, 2HgS + C^6H^5Cl, 2HgCl$ in Auflösung über und wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser als schweres weisses Pulver gefällt.

Setzt man zu einer alkoholischen Auflösung von gereinigtem Knoblauchöl eine alkoholische Lösung von Chlorplatin in geringem Ueberschusse und versetzt die klare Flüssigkeit, bis sie sich anfängt zu trüben, mit Wasser, so entsteht ein dem Platinsalmiak täuschend ähnlicher, gelber, krystallinischer Niederschlag von **Schwefelallylschwefelplatin-Chlorallylchlorplatin** $= 2(C^6H^5S), 3(PtS^2) + C^6H^5Cl, PtCl^2$. Derselbe wird in höherer Temperatur sowie durch rauchende Salpetersäure leicht zersetzt.

4. Asafoetidaöl $= n(C^{12}H^{11}S) + m(C^{12}H^{11}S^2)$.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und physiologisches Verhalten, Constitution: Das Asafoetidaöl findet sich in der *Asa foetida* (s. S. 444) und wird aus dieser am besten erhalten, wenn man sie in gläsernen Ballons im zerkleinerten Zustande mit Wasser in einem Kochsalzbade destillirt. Es geht dann von je 1 Pfund der *Asa foetida* höchstens 1 Loth eines leicht beweglichen, lichtgelben, wasserhellen, rein doch penetrant nach *Asa foetida* riechenden, anfangs mild hintennach kratzend schmeckenden, neutral reagirenden, bei länge-

rem Stehen viel Schwefelwasserstoffgas entwickelnden, selbst in bedeutender Kälte nicht erstarrenden, in Wasser nicht unbedeutend, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslichen Oeles über. Dieses Oel kann durch Chlorcalcium vollständig entwässert werden. Es ist nach den Untersuchungen von *Hlasiwetz* ein veränderliches Gemenge von $C^{12}H^{11}S$ und von $C^{12}H^{11}S^2$. *Löwig* glaubt, dass diesem Oele ein Radical $= C^{12}H^{11}$, welches er Ferulyl nennt, zu Grunde liege und das Oel wäre somit ein Gemenge verschiedener Ferulylsulfide.

Umsetzungen und Zersetzungen: Wird das Asafoetidaöl erhitzt, so beginnt es bei 135—140° zu sieden, entwickelt hierbei viel Schwefelwasserstoffgas und zersetzt sich vollständig. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und verharzt sich. In einem Strome von trockenem Ammoniakgase erhitzt verflüchtigen sich weisse, glänzende, äusserst flüchtige Krystalle von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Mit einfach Schwefelkalium erhitzt, entwickelt sich bei 150° viel Schwefelwasserstoffgas und das Oel färbt sich dunkel. Mit fünffach Schwefelkalium erhitzt beginnt erst bei 185° eine lebhafte Schwefelwasserstoffgasentwicklung, das Oel wird dunkler und zersetzt sich. Chlorwasserstoffgas färbt das Oel erst roth, dann violett und endlich schwarz und es bildet sich eine schmierige, dickflüssige, beissend und knoblauchartig riechende Masse. — Chlorgas bewirkt ähnliche Färbung und es bleibt, indem Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel entweichen, endlich eine schwarze, theerartige, unerträglich nach Knoblauch und Chlorschwefel riechende Masse zurück. — Kalium entwickelt aus dem Oele unter Bildung von Schwefelkalium etwas Gas und es wird ein aromatisches Oel von geringerem Schwefelgehalte ausgeschieden. Aetzkalk zersetzt das Oel in der Hitze; doch wird hierbei kein Ammoniak entwickelt. Digerirt man das Oel mit überschüssigem Silberoxyd, so beginnt das Gemenge schon bei 100° zu sieden, es destillirt hierbei ein Theil desselben unverändert ab, während eine schwarze Masse zurückbleibt. Vermischt man die weingeistige Auflösung des Asafoetidaöles mit einer weingeistigen Auflösung von Chlorplatin, so fällt ein sehr zartes, rostbraunes, geruchloses, stark abfärbendes Pulver zu Boden, welches je nach der Concentration und je nach der Menge des zugesetzten Chlorplatins eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Alle diese Niederschläge sind jedoch Verbindungen von **Schwefelferulylschwefelplatin** ($C^{12}H^{11}S^2 + PtS^2$) mit **Chlorferulylchlorplatin** ($C^{12}H^{11}Cl^2 + PtCl^2$) und überschüssigem Schwefelplatin. Erhitzt man ferner eine alkoholische Lösung des Oeles mit überschüssiger alkoholischer Platinchloridlösung bis zum Kochen und filtrirt schnell, so scheidet sich erst ein amorphes dunkelrothes Pulver $= 3(C^{12}H^{11}S^2, PtS^2) + (C^{12}H^{11}Cl^2, PtCl^2) + 2PtS^2 + 3PtS$ und später ein flockiger, fahler, lichtgelber Körper $= 7(C^{12}H^{11}S^2, PtS^2) + (C^{12}H^{11}Cl^2, PtCl^2) + 2PtS$ aus. Auch beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Asafoetidaöles mit einer alkoholischen Chlorquecksilberlösung erhält man ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Im reinen Zustande sind diese

Verbindungen weisse, abschmutzende, leicht grau werdende, geruch- und geschmacklose Pulver. Sie zeichnen sich dadurch von den Verbindungen des Chlor- und Schwefelplatins mit Schwefelferulyl aus, dass sie beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium, das Senföl geben; es ist daher wahrscheinlich, dass in ihnen das Radical Allyl vorkommt. Eine dieser Verbindungen fand *Hlasiwetz* = $(C^{12}H^{10}S^{8} + 5HgS) + (C^{12}H^{10}Cl^{2} + HgCl)$; eine andere Verbindung fand er = $(C^{12}H^{10}S^{8} + 2HgS) + 4(Hg^{2}Cl) + 4(Hg^{3}S^{2}Cl)$. Das reine Asafoetidaöl giebt mit Schwefelcyankalium kein Senföl. Schüttelt man Asafoetidaöl mit einer concentrirten Auflösung von Bleioxyd in starker Kalilauge, bis kein Schwefelblei mehr niederfällt, so erhält man zuletzt ein aromatisch rosmarinähnlich riechendes Oel, welches sich ohne Zersetzung destilliren lässt und = $C^{48}H^{44}S^{9}$ ist. Dasselbe Oel entsteht auch durch anhaltendes Einleiten des Gases der schwefligen Säure in das Asafoetidaöl. Erwärmt man das Asafoetidaöl mit Natronkalk, so bilden sich propion- und baldriansaures Natron und es entweicht ein Oel = $C^{36}H^{33}S^{4}$. Giesst man rauchende Salpetersäure zu dem Asafoetidaöle, so erfolgt eine heftige Oxydation, die sich oft bis zur Entzündung steigert; setzt man die Salpetersäure vorsichtig und nur in kleinen Portionen zu, so entsteht eine orangegelbe Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser ein gelbes Harz ausgeschieden wird, während sich in der Flüssigkeit Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure befinden. Bei der Einwirkung der Chromsäure auf das Asafoetidaöl entstehen ebenfalls Essigsäure und Propionsäure.

Anhang.

Bei der Betrachtung der öligen schwefelhaltigen Verbindungen des Pflanzenreiches geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass besonders eine Reihe von mit einander homologen Radicalen durch ihre Fähigkeit, sich mit Schwefel zu eigenthümlichen ölartigen Verbindungen zu vereinigen, ausgezeichnet sind. Von diesen Radicalen sind bis jetzt zwei, das Allyl = $C^{6}H^{5}$ und das Ferulyl = $C^{12}H^{11}$ in der Natur fertig gebildet angetroffen worden; die dazwischen liegenden Glieder können aber künstlich hervorgebracht werden. So wurde auf S. 207 mitgetheilt, dass sich beim Erhitzen der Oleïnsäure mit Schwefel eine eigenthümliche flüchtige Substanz = $C^{8}H^{8}S^{2}$ entwickelt, das sogenannte Schwefelodmyl, in welchem Löwig ein Radical Odmyl = $C^{8}H^{7}$ annimmt. Und ausserdem habe ich durch schon mehrfach angedeutete (vergl. S. 482 und 486), noch nicht veröffentlichte Versuche, über die Einwirkung des Schwefels auf das Terpentinöl nachgewiesen, dass sich hierbei neben schwefelhaltigen Harzen ein höchst durchdringend riechendes, fürchterlich stinkendes, flüchtiges, leicht bewegliches, gelbes Oel bildet, welches nach einer vorläufigen Untersuchung = $C^{10}H^{9}S$ oder = $C^{10}H^{10}S^{2}$ ist, oder wahrscheinlich aus einem Gemenge beider Substanzen besteht, wie noch genauere Untersuchungen hierüber beweisen müssen. So viel ist aber so gut wie sicher, dass sich bei der Einwirkung des Schwefels auf das Terpentinöl in höherer Temperatur und bei mehrtägiger Einwirkung nicht flüchtige, schwefelreiche, balsamisch riechende Harze bilden, in denen ein Theil des Wasserstoffes durch Schwefel ersetzt ist. Zugleich entwickeln sich aber flüchtige, stinkende, nur schwierig rein darstellbare Oele, welchen ein Radical = $C^{10}H^{9}$, das ich **Terbulyl** nennen will, zu Grunde liegt, und somit kennen wir bis jetzt vier mit einander homologe Radicale, welche durch ihre Fähigkeit flüchtige Sulfide zu bilden ausgezeichnet sind, das:

1. Allyl . = $C^{6}H^{5}$	3. Terbulyl = $C^{10}H^{9}$
2. Odmyl = $C^{8}H^{7}$	4. Ferulyl . = $C^{12}H^{11}$.

ANALYTISCHER ANHANG.

Die organischen Verbindungen zeigen nicht nur in ihrer Zusammensetzung, Constitution, ihren Eigenschaften und Zersetzungen, sondern auch in ihren Reactionen eine ganz ausserordentliche Mannigfaltigkeit. Von vielen derselben sind uns allerdings noch keine Reactionen bekannt, welche entscheidend genug zu ihrer Nachweisung und Auffindung wären, und in solchen Fällen sind wir gezwungen, uns mit der Beobachtung der Eigenschaften zu begnügen oder durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung genau zu ergründen. Der nachstehende analytische Anhang kann daher nicht alle im Werke erwähnten Verbindungen berücksichtigen. Wir beschränken uns hier hauptsächlich nur auf die Angabe der Hauptreactionen, durch welche wir einzelne Körper oder ganze Reihen derselben mit Bestimmtheit erkennen können, und schenken nur den wichtigeren Verbindungen eine besondere Aufmerksamkeit. Dieser analytische Anhang soll uns ausserdem in gedrängter Form mit der Anwendung bekannt machen, welche die eigentliche Reactionslehre bis jetzt in der organischen Chemie gefunden hat. Freilich werden wir sehr bald sehen, dass uns hier allgemein anwendbare Reagentien fehlen; wir müssen zur Erkennung der verschiedenen organischen Verbindungen zu den verschiedensten Mitteln unsere Zuflucht nehmen und unsere Prüfungsmethoden mit grösster Vorsicht fast für jeden einzelnen Fall besonders modificiren. Es ist daher noch viel weniger möglich, hier bestimmte Vorschriften und Regeln für die Ausführung qualitativer Untersuchungen organischer Gemenge zu geben als in der unorganischen Chemie; die practische Uebung ist der alleinige Lehrmeister. Durch eigene Anschauung müssen wir uns mit den Verhältnissen der verschiedenen Substanzen vertraut machen, durch ein gründliches Studium müssen wir unsere practischen Erfahrungen unterstützen.

Es ist hier unserer Ansicht nach nicht rathsam, wie es in dem Führer in die unorganische Chemie geschehen ist, den alphabetischen Weg einzuschlagen, da dann durch die Trennung von Gleichartigem viele Wiederholungen unnützer Weise nothwendig würden. Wir werden daher in diesem analytischen Anhange die in dem Werke gebrauchte Eintheilung beibehalten und gleichsam nochmals eine Wanderung durch unser Buch unternehmen. Wir werden, wie schon erwähnt worden, theils von den einzelnen Körpergruppen, theils von speciellen wichtigen Körpern die wissenswürdigsten Reactionen hervorheben oder, wo dieses schon im Werke selbst geschehen ist, auf die betreffenden Stellen verweisen. Wir werden im allgemeinen alphabetischen Register auch sämmtliche im analytischen Anhange erwähnten Körper aufnehmen, um das Buch besonders auch für den der practisch arbeiten will so nutzbar als möglich zu machen.

Fast alle grösseren und kleineren Lehrbücher der organischen Chemie erschöpfen sich mit oft sehr bedeutender Raumverschwendung in ausführlichen Beschreibungen der sogenannten **Elementaranalyse**, d. h. der quantitativen Bestimmung der vier Fundamentalbestandtheile der organischen Verbindungen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Das Princip der Elementaranalyse ist ausserordentlich einfach. Bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff beruht es darauf, dass man die organische Substanz in einem passenden Apparate (Verbrennungsröhre) durch Glühen mit geeigneten Körpern (Kupferoxyd, chromsaurem Bleioxyd, Sauerstoffgas) vollständig oxydirt oder verbrennt, so dass ihr Kohlenstoff total in Kohlensäure verwandelt wird, welche man in genau gewogener Kalilauge auffängt und deren Menge somit aus der Gewichtszunahme der Lauge erfahren wird; der Wasserstoff verwandelt sich bei dieser Verbrennung in entweichenden Wasserdampf, welchen man von genau gewogenem, geschmolzenem Chlorcalcium aufnehmen lässt; der Sauerstoff wird aus dem Verluste bestimmt. — Enthält die organische Substanz Stickstoff, so wird ein Theil derselben besonders mit Natronkalk geglüht, wobei aller Stickstoff als Ammoniak entweicht, welches man von Salzsäure aufnehmen lässt, wodurch es fixirt und seiner Quantität nach bestimmbar wird. — Eine organische Elementaranalyse auszuführen ist daher keine Schwierigkeit; doch lässt sich die wirkliche Ausführung nicht kurz mit Worten beschreiben, da eine Menge kleiner Vortheile und Handgriffe, sowie viele Vorsichtsmaassregeln zu berücksichtigen sind; auch hier kann nur practische Anleitung und persönliche Uebung zum richtigen Verständnisse führen und ich halte daher eine ausführlichere Berücksichtigung dieses Gegenstandes in einem Werke, welches nicht ausschliesslich der analytischen Chemie gewidmet ist, für zwecklos.

Cyan und Cyanverbindungen.

Das reine **Cyan** (s. S. 49) ist hauptsächlich nur durch seinen Geruch erkennbar; auch seine Verbindungen mit den Combustoren zeigen wenige besondere Reactionen. Die **Cyansäure** (s. S. 52) zeichnet sich besonders durch ihre leichte Zersetzbarkeit aus. Werden z. B. ihre Salze mit *Säuren* übergossen, so entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich Ammoniak, welches mit der zugesetzten Säure verbunden bleibt. Die **Schwefelcyan-, Rhodanverbindungen** (s. S. 68) zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, dass sie mit *Eisenoxydsalzen* eine blutrothe Flüssigkeit geben.

Die **Cyanide** oder die Verbindungen des Cyans mit den verbrennlichen Elementen sind dagegen durch viele bemerkenswerthe Reactionen charakterisirt. Die **Blausäure** (s. S. 75) giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd* selbst in den verdünntesten Auflösungen einen weissen Niederschlag von Cyansilber, der nach dem Trocknen und Erhitzen in einer Glasröhre den Geruch nach Cyan sehr deutlich entwickelt. Versetzt man eine Lösung von Blausäure mit einem

Gemenge einer Eisenoxydul und einer Eisenoxydlösung, fügt zu der klaren Flüssigkeit erst *überschüssiges Kali* und dann *überschüssige verdünnte Salzsäure* hinzu, so bleibt schön blau gefärbtes Berlinerblau unaufgelöst zurück; doch darf man zu dieser Probe nur wenig von den Eisensalzen anwenden. Bringt man eine auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit in ein Uhrglas, welches man mit einem zweiten Uhrglase, das mit einem Tropfen von *Schwefelwasserstoffammoniak* befeuchtet worden ist, bedeckt und lässt man die beiden gut zusammenpassenden Gläser 6 — 8 Stunden an einem etwas warmen Orte auf einander gedeckt stehen, so wird die in dem untern Uhrglase befindliche Blausäure durch die allmälige Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks in Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak umgewandelt und giebt nun auf Zusatz von etwas *Eisenoxydsalz* die intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, durch welche sich die Schwefelcyanverbindungen besonders auszeichnen. Diese letztere Reaction von *Liebig* dient zur Entdeckung der geringsten Spuren von Blausäure.

Die **einfachen Cyanide** geben, wenn sie löslich sind, mit *salpetersaurem Silberoxyd* ebenfalls einen weissen Niederschlag von Cyansilber; sie entwickeln beim Behandeln mit stärkeren Säuren, besonders mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, stets Blausäure und lassen sich hierdurch leicht entdecken.

Die **Cyanosalze** zeigen in vielen Fällen ganz andere Reactionen als die einfachen Cyanide; hier erwähnen wir nur die wichtigen **Blutlaugensalze** (s. S. 84—89). Die Lösungen des gelben sowie des rothen Blutlaugensalzes werden durch *Kali* und *Schwefelwasserstoffammoniak* nicht gefällt; es kann also das in ihnen enthaltene Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit *Eisenoxydulsalzen* einen weisslich blauen, an der Luft dunkler blau werdenden, mit *Eisenoxydsalzen* sogleich einen prachtvoll dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau, s. S. 88). Wird seine Lösung mit ein paar Tropfen *Salzsäure* angesäuert und ein *Zinkstäbchen* in dieselbe gebracht, so entsteht nach einigen Minuten unter schwacher Gasentwicklung ein weisser oder grüner Niederschlag, der sich bei längerem Stehen noch bedeutend vermehrt. *Weinsäure* erzeugt im Uebermaasse zu der Lösung des gelben Blutlaugensalzes gesetzt, erst einen weissen krystallinischen Niederschlag, der erst grünlich, später sehr schön blau wird. Rothes Blutlaugensalz giebt mit *Eisenoxydulsalzen* sogleich einen intensiv blauen (s. S. 91), mit *Eisenoxydsalzen* keinen Niederschlag. Beide Blutlaugensalze werden beim Erhitzen mit *Salpetersäure* tief roth gefärbt und entwickeln beim Erhitzen mit *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* Blausäure.

Reihe der Oxalsäure.

Oxalsäure (s. S. 105):

Die wässerigen Lösungen der freien Oxalsäure, sowie der löslichen oxalsauren Salze geben mit *Kalkwasser* und *Gypswasser* (der

wässerigen Lösung von schwefelsaurer Kalkerde) sogleich oder bei sehr verdünnten Lösungen nach einigen Minuten einen zarten weissen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der in Salmiak unlöslich ist. *Salpetersaures Silberoxyd* und *essigsaures Bleioxyd* geben weisse Niederschläge. Erhitzt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit *ganz concentrirter Schwefelsäure*, so färbt sich die Flüssigkeit nicht (wenn keine andern organischen Substanzen zugleich vorhanden sind) und es entweicht ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, welches mit blauer Farbe brennt. *Beim Glühen* werden die oxalsauren Salze zerstört, ohne sich wenigstens bedeutend zu schwärzen.

Fumarsäure (s. S. 110), **Mafursäure** (s. S. 111), **Aconitsäure** (s. S. 111):

Die Fumarsäure, sowie die Lösungen ihrer Salze werden am vollständigsten durch *salpetersaures Silberoxyd* ausgefällt, geben auch mit *essigsaurem Bleioxyd* einen weissen Niederschlag.

Die Parafumarsäure ist ohne Zersetzung flüchtig und giebt mit *essigsaurem Bleioxyd* einen käsigen Niederschlag, der unter der Flüssigkeit krystallinisch wird; auch mit *salpetersaurem Silberoxyd* giebt sie einen Niederschlag, der aber in siedendem Wasser etwas löslich ist.

Die Aconitsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und giebt mit *essigsaurem Bleioxyd* und *salpetersaurem Silberoxyd* flockige, weisse, nicht krystallinisch werdende Niederschläge. Auch mit *Eisensesquichlorid* giebt sie einen Niederschlag.

Bernsteinsäure (s. S. 114):

Die Bernsteinsäure ist ohne Zersetzung flüchtig; giebt mit *Kalkwasser* und *Kalkerdesalzen selbst nach Zusatz von Ammoniak* keinen Niederschlag; mit *essigsaurem Bleioxyd* einen weissen, sowohl in freier Bernsteinsäure als in essigsaurem Bleioxyd wieder löslichen; mit *salpetersaurem Silberoxyd* nur in neutralen, ziemlich concentrirten Lösungen; mit *Eisensesquichlorid* in ganz neutralen Flüssigkeiten einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag, dem durch Ammoniak viel Bernsteinsäure entzogen wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Bernsteinsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die sich erst nach längerem Erhitzen schwarz färbt; sonst muss diese Säure an ihren Eigenschaften erkannt werden.

Aepfelsäure (s. S. 116):

Die Aepfelsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; giebt mit *Kalkwasser* und *Kalkerdesalzen selbst nach Zusatz von Ammoniak* keinen Niederschlag; mit *essigsaurem Bleioxyd* einen dicken, käsigen, beim Liegen unter der Flüssigkeit schön krystallinisch werdenden, in freier Aepfelsäure löslichen; mit *salpetersaurem Silberoxyd* nur in neutralen Lösungen einen weissen, bald schwärzlich werdenden; mit *Eisensesquichlorid* keinen Niederschlag.

Weinsäure (s. S. 120):

Die Weinsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, ihre Krystalle sind luftbeständig; giebt mit einer gesättigten Lösung von *schwefelsaurem Kali* beim Schütteln einen krystallinischen Niederschlag. *Chlorcalcium* erzeugt nur in neutralen Lösungen oder in

freier Weinsäure nach Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag. *Schwefelsaure Kalkerde* fällt die Weinsäure nicht. *Ueberschüssiges Kalkwasser* erzeugt sogleich einen weissen, in Salmiak leicht, in Ammoniak nicht löslichen Niederschlag. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt einen weissen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* giebt nur in neutralen Lösungen eine weisse Fällung. Alle Substanzen welche Weinsäure enthalten, entwickeln beim Erhitzen einen eigenthümlichen charakterischen Geruch.

Traubensäure (s. S. 128):

Die Traubensäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, ihre Krystalle verwittern besonders in warmer Luft und werden weiss und trübe; giebt mit einer gesättigten Lösung von *schwefelsaurem Kali* viel schneller als Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag. *Chlorcalcium und schwefelsaure Kalkerde* fällen auch die freie Traubensäure sogleich, in verdünnteren Lösungen erst nach einigen Minuten. *Kalkwasser* erzeugt sogleich, auch wenn es noch nicht im Ueberschusse zugesetzt worden, einen weissen in Salmiak nicht löslichen Niederschlag. *Essigsaures Bleioxyd* verhält sich zur Traubensäure wie zur Weinsäure, ebenso *salpetersaures Silberoxyd*. *Concentrirte Schwefelsäure* giebt mit der Weinsäure und der Traubensäure in der Wärme sehr bald dunkelschwarze dicke Flüssigkeiten.

Citronsäure (s. S. 130):

Die Citronsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, ihre Krystalle sind luftbeständig; giebt mit einer gesättigten Lösung von *schwefelsaurem Kali* keinen Niederschlag. *Schwefelsaure Kalkerde* giebt keinen Niederschlag; *Chlorcalcium* nur nach Zusatz von Ammoniak und in concentrirten Lösungen eine geringe Fällung; verdünntere Lösungen bleiben klar, trüben sich aber beim Erhitzen und geben dann einen in Salmiak unlöslichen Niederschlag von citronsaurer Kalkerde. *Ueberschüssiges Kalkwasser* verursacht in nicht höchst concentrirten Lösungen der Citronsäure keine Fällung; wird aber die Flüssigkeit erhitzt, so scheidet sich viel citronsaurer Kalk aus, der beim Erkalten der Flüssigkeit, besonders wenn viel überschüssiges Kalkwasser zugegen ist, grösstentheils wieder verschwindet, beim Erwärmen aber wieder zum Vorschein kommt. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt einen dicken, weissen, in Ammoniak sehr schwer löslichen Niederschlag. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt nur in neutralen Flüssigkeiten eine Fällung. *Concentrirte Schwefelsäure* entwickelt beim Erhitzen mit Citronsäure viel mit blauer Flamme brennendes Gas und erst nach längerem Erhitzen entsteht eine schwarze Flüssigkeit.

Milchsäure (s. S. 134):

Die Milchsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; zu ihrer Entdeckung sind bis jetzt keine bestimmten Reagentien bekannt, da diese Säure mit allen Metalloxydsalzen lösliche Verbindungen giebt und daher durch *Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd* u. s. w. nicht gefällt wird. Am besten erkennt man die Milchsäure durch die Beobachtung der Krystallformen verschiedener Salze derselben. *Concentrirte Schwefelsäure* mit Milchsäure erwärmt,

färbt dieselbe unter Entwicklung von viel Kohlenoxydgas allmälig braun.

Meconsäure (s. S. 138):

Die Meconsäure ist hauptsächlich dadurch ausgezeichnet, dass ihre Auflösung mit *Eisenoxydsalzen* versetzt eine prachtvoll dunkel kirschrothe Färbung annimmt. *Essigsaures Bleioxyd* und *salpetersaures Silberoxyd* erzeugen weisse Niederschläge. *Concentrirte Schwefelsäure* bewirkt keine starke Färbung.

Santonsäure, Santonin (s. S. 144):

Das Santonin ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich bei gelindem Erhitzen mit *trockenem kohlensaurem Natron* prachtvoll carminroth färbt; doch verschwindet die rothe Färbung beim Erkalten gewöhnlich wieder. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt das Santonin beim Erwärmen erst gelblich-, dann dunkelroth und zuletzt braun.

Reihe der Ameisensäure.

Ameisensäure (s. S. 156):

Die Ameisensäure wird durch *essigsaures Bleioxyd* nicht gefällt. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der aber selbst in der Kälte sehr bald dunkler wird und sich unter Ausscheidung von metallischem Silber vollständig zersetzt. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* giebt auch einen weissen, schon in der Kälte unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber nach einiger Zeit grau werdenden Niederschlag. *Sublimat* (HgCl) giebt einen weissen Niederschlag von Calomel. Kocht man Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz mit etwas *rothem Quecksilberoxyd*, so verschwindet die rothe Färbung sehr bald und es scheiden sich Kügelchen von Quecksilber aus. Mit *Eisenoxydsalzen* geben die Lösungen der ameisensauren Salze schöne blutroth gefärbte Flüssigkeiten. *Concentrirte Schwefelsäure* zerstört die ameisensauren Salze ohne sie zu schwärzen und es entwickelt sich viel Kohlenoxydgas.

Chloroform (s. S. 157): Das Chloroform ist an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen. Dasselbe hat schon zu Vergiftungen Veranlassung gegeben und zu seiner Nachweisung im Blute benutzt man seine Eigenschaft in der Glühhitze zu Chlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff und Chlor zu zerfallen. Das Blut wird daher in einem Luftstrome auf 80° erwärmt, die entweichenden Dämpfe werden durch eine glühende Röhre geleitet, deren hinteres Ende in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ausmündet. War Chloroform da, so entsteht in dieser Lösung ein Niederschlag von Chlorsilber.

Essigsäure (s. S. 160):

Die Essigsäure giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd* keinen Niederschlag, wenn sie frei ist. Die Lösungen der essigsauren Salze dagegen werden durch salpetersaures Silberoxyd weiss und krystallinisch gefällt; der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich, verändert sich wenig. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* giebt ebenfalls einen weissen, in siedendem Wasser fast ohne Zersetzung löslichen Niederschlag. Werden neutrale Auflösungen von essigsauren Salzen mit einer neutralen *Eisenoxydlösung* oder *Eisensesquichloridlösung* vermischt, so entsteht eine klare, dunkel -nsiv blutrothe Flüssigkeit, welche ihre charakteristische Fär-

bung selbst bei grosser Verdünnung noch beibehält; stärkere Säuren zerstören die Farbe, die aber bei Neutralisation mit Ammoniak wieder zum Vorschein kommt. *Concentrirte Schwefelsäure* zersetzt die essigsauren Salze, ohne sie zu schwärzen; nur beim Erwärmen entweicht die durch ihren stechenden Geruch leicht erkennbare Essigsäure. Kocht man eine essigsäurehaltige Flüssigkeit mit *Quecksilberoxyd,* so wird letzteres aufgelöst, ohne dass auch bei längerem Kochen eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber stattfindet. Hierdurch unterscheidet sich die Essigsäure auf das Bestimmteste von der Ameisensäure.

Propionsäure (s. S. 174):

Die Propionsäure giebt mit *essigsaurem Bleioxyd* keinen Niederschlag. Die Lösungen ihrer Salze werden durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss und käsig gefällt. Der Niederschlag löst sich in viel siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln. Bringt man kleine Krystallflimmern von propionsaurem Baryt mit Wasser in Berührung, so schwimmen sie auf dem Wasser und setzen sich gleich dem Campher in eine drehende Bewegung, welche so lange dauert, bis die Lösung erfolgt ist.

Buttersäure (s. S. 177):

Die Buttersäure ist besonders leicht an ihrem ranzigen Geruche zu erkennen. Die Lösungen der buttersauren Alkalien geben im concentrirten Zustande mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen weissen käsigen, in siedendem Wasser ziemlich löslichen Niederschlag; *salpetersaures Quecksilberoxydul* erzeugt glänzende Krystallschüppchen; *schwefelsaures Kupferoxyd* erzeugt einen blaugrünen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. *Concentrirte Schwefelsäure* wirkt auch in der Hitze nicht zersetzend auf die Buttersäure, welche unverändert destillirt.

Baldriansäure (s. S. 182):

Die Baldriansäure ist nicht mehr wie die vorhergehenden Säuren in jedem Verhältnisse von Wasser löslich, sondern sie schwimmt wie ein Oel auf dem Wasser, kann leicht an ihrem Geruche erkannt werden. Die Lösungen der baldriansauren Alkalien geben mit *salpetersaurem Silberoxyd*, *Quecksilberoxydul* und mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* ziemlich dieselben Niederschläge wie die buttersauren Alkalien.

Oleinsäure (s. S. 205) und **Olein** (s. S. 217):

Die Oleinsäure sowie das Olein zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit *salpetriger Säure* in Berührung gebracht, sogleich erstarren und dass sie mit etwas *Zucker und Schwefelsäure* versetzt bei Zutritt der atmosphärischen Luft eine schöne rothe Farbe annehmen (vergl. unten Gallenprobe). — Die festen Fette, Stearin, Margarin, auch Cholesterin u. s. w. werden bei Berührung mit etwas Zucker und Schwefelsäure in eine bräunliche Masse umgewandelt.

Von den übrigen Gliedern dieser Reihe lassen sich sonst keine besonders hervorstechenden Reactionen mittheilen. Hier müssen die physikalischen Eigenschaften und die Analyse entscheiden.

Reihe der Benzoësäure.

Benzoësäure (s. S. 232):

Die Benzoësäure wird aus den Auflösungen ihrer Salze, durch *stärkere Säuren*, als weisses Pulver, welches erst eine milchige Flüssigkeit bildet, gefällt. Versetzt man nur mässig concentrirte, siedende Lösungen von benzoësauren Salzen z. B. mit *Salzsäure*, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure in feinen weissen Nadeln aus. Die Lösungen der benzoësauren Salze geben mit *essigsaurem Bleioxyd* einen dicken weissen; mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen weissen krystallinischen; mit *neutralen Eisenoxydsalzen* einen sehr voluminösen braungelben Niederschlag. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt die Benzoësäure in der Hitze nicht schwarz.

Spiroylige Säure (s. S. 248) und **Spiroylsäure** (s. S. 251):

Die spiroylige Säure bildet meist gelb gefärbte Salze; sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie oder die Lösungen ihrer Salze mit *neutralen Eisenoxydsalzen* sogleich eine intensiv violett gefärbte Flüssigkeit bilden, welche bei längerem Stehen gelb wird. Eine Lösung von spiroyliger Säure in *überschüssigem Alkali* färbt sich mit der Luft in Berührung allmälig schwarz.

Die Spiroylsäure giebt ebenfalls mit *neutralen Eisenoxydsalzen* eine intensiv violette Färbung. Ihre Lösung in *überschüssigem Alkali* färbt sich an der Luft allmälig dunkelblau. Mit *salpetersaurem Silberoxyd* giebt sie einen glänzenden krystallinischen Niederschlag.

Spirol (s. S. 252): Die Reactionen des Spirols, was so häufig besonders unter den Producten der trockenen Destillation verschiedener Substanzen auftritt, sind schon auf S. 252 mitgetheilt.

Toluylsäure (s. S. 255):

Die Lösungen der toluylsauren Salze geben nach *Hirzel* mit *schwefelsaurer Magnesia* und *Chlorcalcium* keinen, mit *Eisenoxydlösungen* einen flockigen rothgelben; mit *schwefelsaurem Zinkoxyd* einen sehr gallertartigen, durchscheinenden, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten in Form kleiner Nadeln wieder ausfällt; mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* einen blauen flockigen; mit *neutralem essigsaurem Bleioxyd* keinen, mit *Bleiessig* einen dicken, voluminösen, weissen; mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd* einen flockigen weissen; mit *Sublimat* nur nach Zusatz von etwas *Ammoniak* einen dicken, gallertartigen; mit *Zinnsolution* einen weissen gallertartigen Niederschlag; mit *Chlorgold* und *Chlorplatin* dicke gelbe flockige Niederschläge. Versetzt man die Lösungen der toluylsauren Salze mit stärkeren Säuren, z. B. mit *Salpetersäure*, so scheidet sich die Toluylsäure sogleich in voluminösen, blendend weissen Flocken aus, die sich nicht wie die Benzoësäureflocken in der Flüssigkeit zu einer Milch zertheilen, sondern rasch zu Boden fallen. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in viel siedendem Wasser löst und beim Erkalten in glänzenden, im Lichte leicht braunschwarz werdenden Nadeln ausscheidet.

Die Reactionen der übrigen in diese Reihe gehörenden Säuren sind nicht näher studirt, oder es ist das Betreffende schon im Texte bei der Abhandlung derselben mitgetheilt worden.

Reihe der Gerbsäuren.

Die Säuren dieser Reihe sind hauptsächlich durch ihr Verhalten zu *Eisenoxydsalzen* (s. S. 277), zu *Leimlösung* (s. S. 278) und zu *Metalloxydsalzlösungen* (s. S. 278) ausgezeichnet.

Reihe der Farbstoffsäuren.

Die dieser Reihe angehörenden Säuren sind besonders durch ihre physikalischen Eigenschaften und charakteristischen Färbungen ausgezeichnet. Bestimmte Reactionen zur Entdeckung derselben giebt es aber bis dahin noch keine.

Gruppe der Bitterstoffe.

Die Bitterstoffe zeigen keine auffallenden Reactionen. Ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Zersetzungsproducte und ihre durch Elementaranalysen ermittelte chemische Zusammensetzung sind daher gewöhnlich unsere einzigen Anhaltepunkte. Zuweilen ist das Verhalten der Bitterstoffe zu *concentrirter Schwefelsäure* etwas charakteristisch. Das **Salicin** (s. S. 350) wird von derselben mit blutrother Farbe gelöst; das **Populin** (s. S. 352) wird dadurch dunkelroth gefärbt; das **Cocculin** (s. S. 353) wird nur schwach gelb gefärbt und verkohlt beim Erwärmen mit der Schwefelsäure sehr rasch. Das **Columbin** (s. S. 354) löst sich in concentrirter Schwefelsäure erst zu einer gelben, später dunkelroth werdenden Flüssigkeit auf, aus welcher durch Wasser ein rostfarbiger Körper gefällt wird. Das **Absynthiin** (s. S. 360) löst sich erst mit gelber, an der Luft indigblau werdender Farbe. Das **Quassiin** (s. S. 362) ist ohne Zersetzung in kalter Schwefelsäure löslich, wird aber beim Erwärmen verkohlt; das **Cnicin** (s. S. 363) wird mit blutrother Farbe gelöst, ebenso das **Olivil** (s. S. 363); die blutrothe Lösung wird hier immer dunkler und endlich schwarz. Das **Limonin** (s. S. 364) wird auch mit blutrother Farbe gelöst. Das **Digitalin** (s. S. 366) wird durch Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst und durch Zusatz von Wasser entsteht eine olivengrüne Flüssigkeit. Das **Saponin** oder **Senegin** wird von concentrirter Schwefelsäure erst gelb gefärbt; dann nach und nach mit rosenrother Farbe aufgelöst, und wenn Luftzutritt stattfindet, färbt sich diese Lösung allmälig violett, graublau, wird wieder farblos und scheidet ein leichtes graues Pulver aus.

Gruppe der Süssstoffe.

Die Süssstoffe sind durch verschiedene Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet. Ihr süsser Geschmack, die Fähigkeit vieler derselben auf die Ebene des polarisirten Lichtes ablenkend einzuwirken oder durch Hefe in eine alkoholische Gährung versetzt zu werden, cha-

rakterisirt dieselben. Besonders wichtig zur Entdeckung oder Erkennung mehrerer, namentlich der allgemein vorkommenden Zuckerarten, ist aber die sogenannte *Trommer*'sche **Zuckerprobe.** Diese beruht darin, dass man die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit erst mit *wenig schwefelsaurer Kupferoxydlösung* (2—3 Tropfen), dann mit *überschüssiger Kalilösung* versetzt und die Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen lässt. Aus der gewöhnlich schönen, klaren, lasurblauen Flüssigkeit scheidet sich dann bei mehreren Süssstoffen ein rothes oder rothgelbes Pulver schon bei längerem Stehen in der Kälte aus. Durch Erwärmen bis zum Kochen kann diese Ausscheidung sehr beschleunigt werden; doch kann man sich dann leicht täuschen, wenigstens darf nicht zu lange gekocht werden. Der bei dieser Probe entstehende Niederschlag ist theils Kupferoxydul, theils metallisches Kupfer. Die ausgezeichnete *Trommer*'sche Zuckerprobe ist vielfach modificirt worden; so hat besonders *Fehling* empfohlen, lieber sogleich eine Auflösung von *weinsaurem Kupferoxyd-Natron* bereit zu halten und hiermit diese Proben auszuführen. Man soll nämlich ein Kupferoxydsalz mit Weinsäure versetzen und zu der Flüssigkeit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction hinzufügen; man erhält eine lasurblaue Flüssigkeit, welche mit mehreren Zuckerarten in Berührung gebracht entweder schon in der Kälte oder in der Wärme einen Niederschlag von Kupferoxydul oder metallischem Kupfer giebt; doch wirken nach *Kletzinsky*, auf weinsaures Kupferoxyd-Natron auch noch andere Körper reducirend ein und man kann sich daher leicht täuschen, weshalb immer die ursprünglich *Trommer*'sche Probe blos mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali den Vorzug verdient, nur darf hierbei nicht zu viel schwefelsaures Kupferoxyd angewandt werden. In der neuesten Zeit hat *Kletzinsky* empfohlen als Probemittel auf Zucker, ein Gemenge von 1 Thl. *wasserfreiem Kupfervitriol* und 5 Thln. *verwitterter trockener Soda* darzustellen und von diesem Pulver einer auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeit eine Messerspitze voll zuzusetzen und zum Sieden zu erhitzen, wobei sich ein Spiegel von metallischem Kupfer bilde. Diese Methode soll deshalb vorzüglicher sein als die von *Trommer*, weil man nach derselben auch den Zucker in eiweisshaltigen Flüssigkeiten nachweisen kann, was bei der *Trommer*'schen Probe nicht der Fall ist.

Glycyrrhizin (s. S. 370):

Es wird durch *concentrirte Schwefelsäure* braun gefärbt; mit *Metalloxydsalzen* giebt es Niederschläge.

Glycerin (s. S. 372):

Wird durch *concentrirte Schwefelsäure* nicht gefärbt und zeichnet sich dadurch aus, dass es mit *wasserfreier Phosphorsäure* erhitzt, das penetrant riechende Acroleïn (s. S. 220) entwickelt.

Mannit (s. S. 375):

Wird durch *concentrirte Schwefelsäure* nicht gefärbt; bewirkt mit *Silberoxyd* oder *Quecksilberoxydulsalzlösungen* gekocht sehr schnell eine Ausscheidung von *metallischem Silber* oder *Quecksilber*. Die *Trommer*'sche *Probe* (schwefelsaures Kupferoxyd und Kali, s. oben) hat in der Wärme sehr rasch eine Ausscheidung von metallischem Kupfer zur Folge.

Inosit (s. S. 379):

Seine eigenthümliche Reaction beim Behandeln mit *Salpetersäure* ist auf S. 380 ausführlich beschrieben worden. Bei Anwendung der *Trommer*'schen Probe tritt keine Reduction ein. Beim Kochen mit *Kalilauge* erfolgt keine Färbung.

Milchzucker (s. S. 380):

Der Milchzucker wird durch *concentrirte Schwefelsäure* zerstört und geschwärzt, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht eine gelbbraune Lösung. Beim Kochen mit Chlorzinn ($SnCl^2$) wird er nicht verändert. Bei Anwendung der *Trommer*'schen Probe erfolgt eine sehr rasche Reduction und es wird Kupferoxydul ausgeschieden. Der Milchzucker zeichnet sich besonders noch dadurch aus, dass er beim Behandeln mit *Salpetersäure* in Schleimsäure (s. S. 381) übergeführt wird.

Rohrzucker (s. S. 382):

Der Rohrzucker wird durch *concentrirte Schwefelsäure* sehr leicht bei gelindem Erwärmen geschwärzt; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird er nicht gefärbt (man kann dieses benutzen, um den Rohrzucker auf einen Gehalt an Traubenzucker zu prüfen, vergl. diesen). Bei Anwendung der *Trommer*'schen Probe erhält man eine klare blaue Flüssigkeit, aus welcher selbst in der Siedehitze kein oder nur eine sehr geringe Spur von Kupferoxydul niederfällt.

Traubenzucker (s. S. 387):

Der Traubenzucker wird selbst beim Erwärmen mit *concentrirter Schwefelsäure* nur langsam verändert und geschwärzt. Beim Erwärmen mit *Kalilauge* färbt er sich aber schnell schön braunroth und unterscheidet sich hierdurch von dem Rohrzucker. Wird er mit *Chlorzinn* ($SnCl^2$) gekocht, so verwandelt er sich in eine braune, verkohlende, nach Caramel riechende Substanz. Bei Anwendung der *Trommer*'schen Probe entsteht erst eine klare blaue Flüssigkeit, die bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erst grün wird und dann rothes oder rothgelbes Kupferoxydul absetzt; wird sie aber zum Sieden erhitzt, so erfolgt die Ausscheidung augenblicklich. Man benutzt die *Trommer*'sche Probe besonders, um den Traubenzucker (Harnzucker, s. S. 389) im Harne nachzuweisen.

Fruchtzucker (s. S. 392):

Der Fruchtzucker stimmt in seinen Reactionen fast ganz mit dem Traubenzucker überein und ist von diesem daher hauptsächlich nur durch seine abweichenden physikalischen Eigenschaften zu unterscheiden.

Gruppe der Neutralstoffe.

Cellulose (s. S. 397):

Die Cellulose ist durch ihre grosse Beständigkeit und Unauflöslichkeit ausgezeichnet. Wird sie mit *verdünnter Schwefelsäure* längere Zeit gekocht, so geht sie allmälig in Zucker über. Befeuchtet man die Cellulose mit etwas *concentrirter Schwefelsäure* und lässt dann einen Tropfen einer Lösung von *Jod* hinzutreten, so färbt sich die Cellulose schön blau, doch kann die blaue Färbung durch Waschen mit Wasser wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Zweifach Chlorzinn ($SnCl^2$) färbt die Cellulose beim Erwärmen braun und schwarz. Man benutzt diese Reaction zur Entdeckung der Pflanzenfaser in thierischen Fasergeweben (in der Seide und der thierischen Wolle), welche durch das Chlorzinn keine Veränderung erleiden. *Pikrinsäure* lässt die Pflanzenfaser farblos (s. unten thierische Faser).

Die Cellulose, wie sie sich in der Natur findet, besitzt eine sehr verschiedene Organisation, die sie auch in den verschiedenen Geweben, die aus ihr gefertigt werden, beibehält. Für die Technik ist es nun sehr wichtig, die verschiedenen technisch wichtigen Pflanzenfasern unterscheiden zu können und man hat besonders folgende Merkmale: Das beste Mittel ist das Eintauchen des fraglichen Gewebes in *englische Schwefelsäure*. Schon nach 1 — 1½ Minute werden die Baumwollenfasern dadurch zerstört und in eine gallertartige Masse verwandelt, während die Leinwandfasern unverändert bleiben. Nach *Wittstein* wird ferner die Baumwollfaser durch *Cochenilletinctur* hellroth, durch *Krapptinctur* hellgelb gefärbt, während die Leinwandfaser mit *Cochenilletinctur* eine violettrothe, mit *Krapptinctur* eine schmutzig rothgelbe oder orangegelbe Farbe annimmt. Das beste Unterscheidungs- und Prüfungsmittel zur Erkennung und Nachweisung der organischen Faser überhaupt ist aber das *Microscop*.

Die Seide besteht aus einfachen, dichten, nicht hohlen Doppelfäden mit gleichförmiger Lichtbrechung; gefärbte Seide zeigt sich von der Farbsubstanz ganz durchzogen.

Die thierische Wolle enthält in ihrem Innern Faserstränge, welche von einer Art Rinde umgeben sind, die sich als eine Aneinanderreihung von lauter kleinen Bläschen und Körnchen ausweist. Diese Bläschen sind dicht zusammengedrängt, eckig, abgeplattet und bilden zusammen eine Schuppenrinde, in welcher die Schüppchen tannzapfenartige, nach oben hervorstehende Ränder haben. Gefärbte Wolle zeigt sich von der Farbsubstanz ganz durchdrungen.

Die Leinfasern sind in die Länge gezogene Bastzellen des Hanfs oder Flachses; sie erscheinen rund, stellenweise breitgedrückt und dickwandig.

Die Baumwollfasern sind viel kürzer, dünner, gewöhnlich schraubenartig um sich selbst gewunden, im frischen Zustande cylindrisch, im ausgereiften aber abgeplattet.

Stärke (s. S. 406):

Die Stärke ist durch ihr Vermögen, sich in *siedendem Wasser* in Kleister umzuwandeln, besonders ausgezeichnet. Durch *verdünnte Schwefelsäure* wird sie beim Sieden rasch gelöst und in Dextrin und Zucker übergeführt. Wird Stärkekleister mit der *Trommer*'schen *Probe* (s. oben) geprüft, so entsteht ein blauer Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert. Das empfindlichste Reagens auf die Stärke ist freies *Jod*, welches derselben sogleich eine blaue Färbung (s. S. 407) ertheilt.

Inulin (s. S. 410):

Das Inulin wird durch *siedendes Wasser* vollständig in Auflösung versetzt; *Jod* färbt dasselbe nur vorübergehend gelb oder braun.

Dextrin (s. S. 412):

Das Dextrin giebt bei der *Trommer*'schen Zuckerprobe eine dunkelblaue klare Flüssigkeit, welche in der Kälte klar bleibt, dagegen beim Erwärmen auf 85°, rothgelbes Kupferoxydul ausscheidet. *Jod* bewirkt keine Färbung.

Gummi (s. S. 413):

Das Gummi giebt bei der *Trommer*'schen Zuckerprobe einen schönen blauen, in ganz reinem Wasser löslichen Niederschlag, der beim Kochen unter Wasser keine Zersetzung erleidet. *Jod* ist ohne Wirkung.

Pectinsubstanzen (s. S. 416):

Diese Substanzen lassen sich nur aus ihren allgemeinen Verhält-

nissen erkennen. Sie bewirken bei der *Trommer*'schen Zuckerprobe ähnlich dem Traubenzucker eine Ausscheidung von Kupferoxydul.

Humuskörper (s. S. 420):

Diese Körper können nur an ihren Eigenschaften erkannt werden. Ihre braune Farbe, ihr amorpher Zustand, ihr Geruch nach verbrennendem Papier, den sie in höherer Temperatur entwickeln, sind charakteristisch.

Reihe der Harze.

Die Harze sind leicht an ihren, Seite 438 beschriebenen allgemeinen Eigenschaften zu erkennen. Im Speciellen besitzen sie keine Reactionen, die nicht an den betreffenden Stellen schon im Texte mitgetheilt sind.

Reihe der Geruchstoffe.

Auch die Geruchstoffe können an ihren, Seite 478 beschriebenen Eigenschaften entdeckt werden. Ihre specielle Nachweisung und Erkennung ist gewöhnlich unmöglich, wenn nicht der Geruch entscheiden hilft.

Reihe der Producte der trockenen Destillation.

Besonders wichtig von diesen Producten ist das **Kreosot**, doch sind alle Eigenschaften und Reactionen desselben sowie die Unterscheidungsmerkmale von dem nahe verwandten Spirol schon ausführlich auf S. 525 mitgetheilt worden.

Alkohole.

Die Alkohole sind eine ausgezeichnet charakterisirte Reihe von Körpern. Ihre allgemeinen Verhältnisse, besonders ihre analogen Zersetzungen (s. S. 545) führen uns am sichersten zur Entdeckung derselben; denn bestimmte Reactionen zu ihrer Erkennung sind bis jetzt noch keine bekannt. Gewöhnlich muss eine Elementaranalyse oder die Beobachtung des Siedepunctes u. s. w. ausgeführt werden, wenn man erfahren will, was für einen Alkohol man vor sich hat.

Stickstoffhaltige Säuren.

Harnsäure (s. S. 634):

Die Harnsäure ist sehr leicht zu entdecken und die sicherste Reaction hierzu beruht in dem Verhalten derselben zu Salpetersäure. Wenn man nämlich eine auf Harnsäure zu prüfende Flüssigkeit oder trockene Substanz auf dem Wasserbade mit *verdünnter Salpetersäure* vorsichtig erwärmt und zur Trockniss eindampft, so bleibt ein Rückstand, der, sobald er nur mit einem Hauche von *Ammoniak* in Be-

rührung gebracht wird, eine schöne purpurrothe Farbe annimmt. Befeuchtet man dann die purpurrothe Masse mit etwas *Kalilauge*, so nimmt sie eine schöne intensiv purpurblaue Farbe an. Die geringsten Mengen von Harnsäure können hierdurch leicht entdeckt werden.

Hippursäure (s. S. 645):

Die Hippursäure kann leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden, sowie auch durch die Producte ihrer Zersetzungen. — Ebenso sind die Reactionen und Eigenthümlichkeiten des **Glycocolls** schon auf S. 647 und 648 ausführlich mitgetheilt worden.

Säuren der Galle (s. S. 652—665):

Die Säuren der Galle zeichnen sich namentlich durch die im Texte ausführlich mitgetheilten Umwandlungen und Zersetzungen aus. Sehr häufig will man jedoch nicht direct auf diese Säuren prüfen, sondern man will überhaupt entscheiden, ob Galle oder besonders auch Gallenfarbstoff in verschiedenen Flüssigkeiten enthalten sei und zu diesem Behufe besitzt man mehrere sogenannte **Gallenproben.** Die eine dieser Gallenproben beruht auf dem Verhalten des Gallenfarbstoffes zu Salpetersäure (s. S. 753). Wenn man nämlich Flüssigkeiten, welche Gallenfarbstoff enthalten, mit *Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält*, übergiesst, so werden dieselben erst grün, dann blau, violett, roth und endlich gelb. Eine andere Gallenprobe, die sogenannte *Pettenkofer*'sche Probe, beruht auf der Reaction des *Zuckers und der Schwefelsäure* auf die Säuren der Galle. Wenn man nämlich diese mit etwas concentrirter Zuckerlösung und hernach mit einigen Tropfen Schwefelsäurehydrat versetzt, so nehmen sie eine schöne violettrothe Färbung an. *Schultze* hat jedoch gezeigt, dass diese Probe mit vieler Vorsicht ausgeführt werden muss, da sich auch andere Substanzen analog verhalten, wie aus Folgendem hervorgeht:

Beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure werden also die Säuren der Galle violettroth gefärbt; ebenso auch die Proteïnkörper (s. S. 681), die Oelsäure, überhaupt die meisten flüssigen Fette (s. S. 658), z. B. Olivenöl, Mandelöl, Mohnöl, Rüböl und Hanföl. Die leimgebenden Gewebe nehmen eine schmutzig gelbrothe Färbung an (s. S. 721—722), ebenso das Knorpelgewebe (s. S. 719); dagegen werden die Cellulose, Gummi, Amylon, Chitin (s. S. 715), das elastische Gewebe (s. S. 716), Fibroïn (s. S. 713) nicht gefärbt. Die Horngewebe (s. S. 711) werden erst, nachdem sie in Kalilauge aufgeweicht worden sind, schön roth gefärbt.

Reihe der Proteïnkörper.

Die Proteïnkörper besitzen mehrere sehr ausgezeichnete Reactionen. Sie färben sich beim Kochen mit *Salzsäure* violett oder blau (s. S. 681); beim Kochen mit *Schwefelsäure* allmälig purpurroth (s. S. 681); beim Behandeln mit *Zucker und Schwefelsäure* violettroth (s. oben und S. 681); beim Uebergiessen mit *concentrirter Salpetersäure* intensiv gelb. In *Essigsäure* und *gewöhnlicher Phosphorsäure* sind sie löslich, werden aber aus diesen Lösungen durch neutrale Salze von Kali oder Natron gefällt und umgekehrt geben ihre wässerigen Lösungen, die durch Essigsäure oder Phosphorsäure allein nicht gefällt werden, mit diesen beiden Säuren volu-

minöse Niederschläge, wenn man vorher die Lösung eines neutralen Kali- oder Natronsalzes zugesetzt hat.

So charakteristisch die Reactionen der Proteïnkörper im Allgemeinen sind, so dass es sehr leicht ist, eine Substanz als zu den Proteïnsubstanzen gehörig zu erkennen, so schwierig und gewöhnlich unmöglich ist es dagegen oft, zu entscheiden, was für eine Proteïnsubstanz man vor sich hat.

Das **Albumin** (s. S. 691) findet sich gewöhnlich in Lösung, wird in der Hitze, indem es coagulirt, gallertartig und lässt sich dann nicht mehr in Wasser auflösen; es ist überhaupt fast nur durch seine Eigenschaften zu erkennen.

Das **Caseïn** (s. S. 700) wird aus seinen Lösungen nicht als Coagulum erhalten, sondern scheidet sich in der Wärme in Häuten aus; sonst zeigt es mit dem Albumin so viel Analogie, dass mehrere Chemiker geneigt sind, beide Körper für blosse Modificationen zu halten.

Das **Fibrin** (s. S. 705) ist noch zu wenig im ganz reinen Zustande bekannt, als dass man ausser den Reactionen aller Proteïnkörper besondere Reactionen für diesen Körper besitzen könnte.

Reihe der Gewebsbestandtheile der Thiere.

Die Eigenthümlichkeiten dieser wenig bekannten Körper sind schon im Texte mitgetheilt, sowie ihr Verhalten zu *Zucker und Schwefelsäure* schon oben bei der Gallenreaction eine Erwähnung gefunden hat. Die Reactionen des **Chondrins** (s. S. 718), die des **Leims** (s. S. 723).

Auch über die Reactionen der **stickstoffhaltigen Farbstoffe** (s. S. 723—754) und der **stickstoffhaltigen Neutralstoffe** (s. S. 754 bis 765) lassen sich keine besondern Mittheilungen machen, die nicht schon im Texte erwähnt worden wären.

Stickstoffhaltige Basen.

Im Allgemeinen zeichnen sich die organischen Basen besonders dadurch aus, dass ihre mit *Salzsäure* versetzten Lösungen durch *Chlorplatin* und zwar meist mit gelber Farbe, durch *Chlorquecksilber* mit weisser Farbe gefällt werden; doch bestehen hiervon manche Ausnahmen. Auch *Gerbsäure* giebt in den Lösungen dieser Körper meistens dicke in Wasser schwer oder nicht lösliche Niederschläge.

Bemerkenswerth ist hier die allgemeine Vorschrift, welche *Stas* zur Nachweisung der organischen Basen, die bis jetzt etwas genauer bekannt sind, besonders bei gerichtlichen Untersuchungen giebt. Die auf die Basen zu untersuchenden Gemenge werden zunächst mit der doppelten Gewichtsmenge von starkem Alkohol, dem man 0,5 — 2 Gr. Weinsäure oder Oxalsäure zugesetzt hat, bis auf 70 — 75° erhitzt. Man lässt erkalten, filtrirt ab, behandelt das Ungelöste nochmals auf dieselbe Weise mit Alkohol und dampft die vereinigten alkoholischen Lösungen entweder im Vacuum oder in einem Luftstrome bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur ein. Den Rückstand zieht man wieder mit

kaltem absolutem Alkohol aus, verdampft die Lösung am besten im luftleeren Raume, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und setzt so lange reines, gepulvertes, zweifach kohlensaures Kali oder Natron zu, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Das Ganze wird nun mit dem 4—5fachen Volumen Aether geschüttelt und zur Klärung hingestellt. Von dem leichteren auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden Aether überlässt man eine Probe der freiwilligen Verdunstung, um zu sehen, ob ein Rückstand bleibt. Bleibt ein Rückstand, so setzt man der ganzen Flüssigkeit etwas starke Kali- oder Natronlauge zu, schüttelt von Neuem, giesst den Aether ab und schüttelt den Rückstand noch 3—4 Mal mit frischem Aether.

Hat man beobachtet, dass der beim Verdunsten der Aetherprobe bleibende Rückstand eine flüchtige Basis enthielt, so setzt man zu den ätherischen Flüssigkeiten etwas verdünnte Schwefelsäure, nimmt den Aether von der sich abscheidenden schwereren, wässerigen, sauren Flüssigkeit ab, behandelt letztere nochmals mit Aether, versetzt sie nach Abscheidung alles Aethers mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, wodurch die an Schwefelsäure gebundene Basis wieder frei wird (die schwefelsauren Salze der Basen sind in Aether unlöslich, ebenso das schwefelsaure Ammoniak, nur das schwefelsaure Coniin löst sich in sehr geringer Menge auch im Aether auf) nebst Ammoniak, behandelt die alkalische Flüssigkeit wieder mit Aether, welcher das Ammoniak und die Basis aufnimmt und lässt die ätherische Lösung bei möglichst niedriger Temperatur verdampfen, wobei mit dem Aether das Ammoniak entweicht, während die flüchtige Basis zurückbleibt und durch ihren Geruch oder ihre charakteristischen Reactionen entdeckt werden kann.

Bestand dagegen der beim Verdunsten der Aetherprobe bleibende Rückstand aus einer festen, nicht flüchtigen Basis, so lässt man die ganze ätherische Flüssigkeit verdunsten, löst den gewöhnlich milchigen Rückstand in wenig absolutem Alkohol auf, versetzt die Lösung zur Abscheidung noch vorhandener fetter Substanzen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, trennt die Lösung von dem an den Gefässwandungen anhaftenden Fette, verdampft die klare saure Flüssigkeit wo möglich im luftleeren Raume bis auf drei Viertheile ihres Volumens, vermischt sie mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und zieht die dadurch frei gewordene Basis mittelst Alkohol aus. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt die gesuchte Basis zurück und wird durch die sie auszeichnenden Reactionen, sowie durch ihre Krystallform erkannt.

Harnstoff (s. S. 781):

Der Harnstoff zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er beim Zusammenbringen mit *Salpetersäure* und *Oxalsäure* schwer lösliche Salze bildet, welche sich, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, krystallinisch ausscheiden. Bringt man unter dem Microscope Harnstoff und Salpetersäure zusammen, so bilden sich erst stumpfe Rhombenoctaëder, welche aber, indem sich mehr Theilchen an ihre Spitze anlegen, in rhombische oder hexagonale Tafeln übergehen. Die Krystalle des oxalsauren Harnstoffes sind ebenfalls unter dem Microscope hexagonale Tafeln oder vierseitige Säulen. — Nach *Liebig* beruht aber die beste empfindlichste Probe auf Harnstoff darauf, dass man die zu prüfende Flüssigkeit erst mit einigen Tropfen Kali alkalisch macht und dann mit *Chlorquecksilber* oder mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd* versetzt, wodurch ein schneeweisser gallertartiger Niederschlag entsteht. Selbst die kleinsten Mengen von Harnstoff können auf diese Weise entdeckt werden, nur ist zu berücksichtigen, dass sich das Ammoniak und viele organische Basen ähnlich verhalten, dass man sich also erst von der Abwesenheit der letzteren überzeugen muss. *Liebig* benutzt diese Reaction selbst zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes; die weissen Niederschläge sind Verbindungen von Harnstoff mit Quecksilberoxyd (vergl. S. 786).

Opiumbasen.

Morphin (s. S. 792):

Das Morphin wird aus seinen Lösungen durch die Alkalien gefällt. Der Niederschlag mit *Kali* ist weiss, körnig krystallinisch

und im Uebermaasse des Kalis leicht auflöslich; der Niederschlag mit *Ammoniak* ist ebenfalls weiss und krystallinisch, aber im Uebermaasse schwer auflöslich; *einfach kohlensaures Alkali* bewirkt einen weissen krystallinischen Niederschlag, der im Uebermaasse nur wenig löslich ist; *zweifach kohlensaures Natron* bewirkt einen feinen nadelförmigen Niederschlag. Bei Gegenwart von freier *Weinsäure* wird jedoch keine Fällung hervorgebracht; *Kalkwasser* löst das Morphin auf; *Goldchlorid* giebt einen schmutzig braunen, bald grün werdenden; *Platinchlorid* einen gelblichen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, der aber nur in concentrirten Flüssigkeiten erscheint. Kocht man Morphium mit Chlorplatin, so entsteht eine ganz dunkle, fast schwarze Flüssigkeit; *Sublimat* giebt nur in concentrirten Lösungen einen weissen; *Jodkalium-Jodquecksilber* einen gelblichen, pulverigen, nach einiger Zeit gallertartig werdenden Niederschlag; *salpetersaures Silberoxyd* bildet mit den Lösungen des Morphins eine opalisirende Flüssigkeit, aus welcher sich selbst im Dunkeln und in der Kälte metallisches Silber niederschlägt. *Jodkalium* giebt erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; *Jodtinctur* bewirkt eine kermesbraune Fällung; *Jodsäure* wird durch Morphin und Morphinsalze sehr schnell reducirt; es wird Jod frei, welches sich leicht durch verdünnten Stärkekleister erkennen lässt; *Pikrinsäure* giebt einen schwefelgelben pulverigen Niederschlag; *frische Gerbsäurelösung* giebt eine Fällung. — Das Verhalten des Morphins zu *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* (s. S. 794). — Ausgezeichnet ist das Morphin noch dadurch, dass wenn man es mit ganz *neutralen Eisenoxydsalzen* in Berührung bringt, eine schön blaue Flüssigkeit entsteht, welche durch Säuren verschwindet, durch Alkalien wieder hergestellt wird. Löst man nach *Krause* Morphinsalze in *Chlorwasser* und setzt zu der Lösung erst wenig *Cyaneisenkalium* und dann *Ammoniak*, so entsteht eine braunröthliche bis gelbe Flüssigkeit. Löst man die Morphinsalze in *Chlorwasser* und legt in die Lösung ein kleines Stückchen *Cyankalium*, so erhält man eine prachtvoll carminrothe Flüssigkeit, deren Farbenton am Lichte und der Luft immer intensiver wird.

Codeïn (s. S. 796):

Kali, *Natron*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Natron* geben mit den Lösungen des Codeïns weisse, im Uebermaasse etwas lösliche Niederschläge; *Ammoniak* erzeugt erst keinen Niederschlag, doch scheidet sich nach längerem Stehen das Codeïn in kleinen Krystallen aus; eine mit *Weinsäure* versetzte Codeïnlösung wird durch *zweifach kohlensaures Natron* nicht gefällt; *Goldchlorid* giebt einen röthlichbraunen; *Platinchlorid* einen gelblichen (doch nur in concentrirten Lösungen); *Sublimat* giebt keinen; *Jodkalium-Jodquecksilber* einen gelblichweissen pulverigen; *Jodkalium* erst nach einiger Zeit einen krystallinischen; *Jodtinctur* einen kermesbraunen Niederschlag; *Jodsäure* bewirkt nur eine braune Färbung. *Eisenoxydsalze* geben mit Codeïnsalzen keine blaue Flüssigkeit. *Chlorwasser* und *Cyaneisenkalium* oder *Cyankalium* geben mit Codeïn, wie beim Morphin, rothe Flüssigkeiten.

Thebaïn (s. S. 800):

Das Thebaïn giebt mit *Weinsäure* eine klare Lösung, aus welcher

zweifach kohlensaures Natron einen reichlichen weissen Niederschlag fällt. Die übrigen Verhältnisse sind im Texte mitgetheilt.

Papaverin (s. S. 802):

Dieses zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es durch *Schwefelsäure* tief blau gefärbt wird.

Narcotin (s. S. 803):

Das Narcotin wird aus seinen Lösungen durch die *reinen* und *kohlensauren Alkalien* gefällt und die Niederschläge lösen sich im Uebermaasse der Fällungsmittel nicht auf. Eine mit *Weinsäure* versetzte Lösung von *Narcotin* giebt mit *zweifach kohlensaurem Natron* einen reichlichen Niederschlag. *Goldchlorid* erzeugt einen dichten pomeranzengelben; *Platinchlorid* einen gelblichen pulverigen; *Sublimat* einen dichten weissen; *salpetersaures Silberoxyd* keinen; *Jodkalium* einen weissen, dichten, pulverigen; *Jodtinctur* einen kermesbraunen Niederschlag; *Jodsäure* bewirkt keine Veränderung; *Gerbsäure* giebt nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure einen dichten weisslichen; *Pikrinsäure* einen dichten schwefelgelben Niederschlag; *Eisenoxydsalze* bewirken keine Färbung. Die übrigen Unterschiede des Narcotins vom Morphin, sowie das Verhalten des Narcotins zu den Mineralsäuren sind im Texte ausführlich mitgetheilt worden.

Narceïn (s. S. 811):

Die Reactionen des Narceïn sind schon im Texte mitgetheilt. Besonders merkwürdig ist das Verhalten dieses Körpers mit *Jod*, eine intensiv blaue Masse zu bilden (vergl. S. 811).

Pseudomorphin (s. S. 812):

Dieser wenig bekannte Körper ist dadurch ausgezeichnet, dass er wie das Morphin mit *Eisenoxydsalzen* eine blaue Flüssigkeit bildet, die aber beim Kochen grün, bei Zusatz von *Ammoniak* weinroth wird.

Opianin (s. S. 813):

Dieser Körper wird durch ein Gemenge von *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* erst blutroth, später lichtgelb gefärbt.

Porphyroxin (s. S. 813):

Das Porphyroxin zeichnet sich dadurch aus, dass es durch *concentrirte Salzsäure* purpurroth gefärbt wird. Man benutzt dieses Verhältniss zur Nachweisung des Opiums überhaupt und *Merck* hat hierauf folgende **Opiumprobe** begründet: Man versetzt die auf Opium zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Kali, schüttelt sie mehrmals, versetzt sie mit Aether und schüttelt wieder. Nachdem sich die ätherische Schichte wieder abgeschieden hat, taucht man einen Papierstreifen in dieselbe ein, lässt denselben trocknen, taucht ihn wieder ein, lässt ihn wieder trocknen und wiederholt dieses mehrere Male; dann befeuchtet man den Streifen mit wenig Salzsäure und hält ihn in den Dampf von siedendem Wasser. War Opium zugegen, so geht das in diesem enthaltene Porphyroxin bei erwähnter Behandlung in die ätherische Lösung und ein Theil desselben wird dann durch das Eintauchen des Papiers in diese Lösung auf das Papier gebracht und bedingt die Reaction.

Basen der Chinarinden.

Chinin (s. S. 820):

Das Chinin wird aus seinen Auflösungen durch *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* und *kohlensaures Kali* gefällt; die Niederschläge sind im Uebermaasse wenig auflöslich; *kohlensaures Ammoniak* giebt einen im Uebermaasse löslichen Niederschlag; eine mit *Weinsäure* angesäuerte Chininlösung wird durch überschüssiges *zweifach kohlensaures Natron* nicht gefällt; *Chlorcalciumlösung*, *Ammoniak*, selbst *Aetzkalilauge* und *Kalkwasser* lösen das Chinin auf; *Goldchlorid* giebt einen schwefelgelben; *Platinchlorid* einen gelben; *Sublimat* einen dichten, weissen, pulverförmigen; *Jodkalium* giebt mit schwefelsaurem Chinin keinen, mit essigsaurem Chinin und Chininchlorwasserstoff einen pulverigen; *Jodtinctur* einen kermesbraunen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* einen gelblich weissen Niederschlag; *concentrirte Schwefelsäure* löst das Chinin ohne Färbung (ein Kennzeichen zur Prüfung der Reinheit des Chinins); zerreibt man Chinin oder ein Chininsalz mit *Chlorwasser* und setzt zu der erhaltenen Lösung etwas *Ammoniak*, so entsteht ein sehr charakteristischer dunkelgrasgrüner Niederschlag. Zertheilt man nach *Vogel* schwefelsaures Chinin in Wasser, setzt zu der trüben Flüssigkeit so viel *Chlorwasser*, dass sie klar wird, und fügt dann etwas *fein gepulvertes gelbes Cyaneisenkalium* hinzu, so bildet sich eine hellrosenrothe Flüssigkeit, die später prachtvoll dunkelroth wird; doch verschwindet diese Färbung durch Salzsäure. *Livonius* und *Krause* haben jedoch gefunden, dass diese Reaction nur eintritt, wenn man zugleich etwas Ammoniak zutröpfelt. Sie empfehlen das Chinin oder Chininsalz in Chlorwasser zu lösen oder eine auf Chinin zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorwasser zu versetzen (ein Gehalt an Salzsäure im Chlorwasser stört die Reaction nicht); dann zu der Lösung erst einige Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Cyaneisenkalium und hierauf einige Tropfen Ammoniak sorgfältig hinzuzufügen. Es tritt hierbei eine herrlich carminrothe Färbung ein, die aber nach einiger Zeit wieder verschwindet (die mit Morphin und Codeïn wird nach *Krause* immer intensiver, vergl. oben). Löst man nach *Krause* die Chininsalze in *sehr verdünntem Chlorwasser*, setzt zu der Lösung *viel* von der *Cyaneisenkaliumlösung*, so entsteht beim Zutröpfeln von *Ammoniak* entweder erst eine violette Flüssigkeit mit hellrothen Farbenschichten, die beim Umschütteln grün wird, oder die smaragdgrüne Färbung tritt sogleich ein und verschwindet nicht wieder. Löst man ein Chininsalz in *Chlorwasser* und setzt etwas *Cyankalium* hinzu, so entsteht eine Flüssigkeit, die von Minute zu Minute eine schönere carminrothe Färbung annimmt, die aber, wenn sie den höchsten Grad erreicht hat, wieder verschwindet. Die übrigen Verhältnisse des Chinins sind schon im Texte mitgetheilt worden.

Cinchonin (s. S. 826):

Das Cinchonin wird aus seinen Auflösungen durch *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* und die *kohlensauren Alkalien* gefällt und im Uebermaasse derselben nicht merklich aufgelöst. Seine mit *Weinsäure* angesäuerten Lösungen geben auch mit *überschüssigem zweifach kohlensaurem*

Natron einen Niederschlag. In *Kalkwasser* ist das Cinchonin unauflöslich; *Goldchlorid* giebt einen gelben pulverigen; *Platinchlorid* einen weissen dichten; *Sublimat* einen weissen pulverigen; *Jodkalium* erst nach einiger Zeit einen krystallinischen; *Jodtinctur* einen kermesbraunen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* einen gelblich weissen Niederschlag; *concentrirte Schwefelsäure*, *Salpetersäure* und *Chlorwasser* bewirken keine Veränderung; auch die von *Vogel* (s. oben) für das Chinin entdeckte charakteristische rothe Färbung durch Chlorwasser, Cyaneisenkalium und Ammoniak tritt beim Cinchonin nicht ein.

Basen der Strychnosarten.

Strychnin (s. S. 833):

Das Strychnin wird aus seinen Lösungen durch *Kali*, *Natron*, *Ammoniak*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammoniak* gefällt und ist im Uebermaasse dieser Fällungsmittel nur wenig löslich. *Zweifach kohlensaures Natron* fällt das Strychnin ebenfalls, auch wenn man vorher *Weinsäure* zugesetzt hat; *Goldchlorid* giebt einen röthlich gelben; *Platinchlorid* einen feinkörnigen gelblichen; *Sublimat* selbst in sehr verdünnten Lösungen einen dichten weissen, bald gallertartig werdenden; *Jodkalium* einen dichten krystallinischen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* selbst in sehr verdünnten Lösungen einen dichten gelblichen Niederschlag. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bewirkt keine Veränderung (s. Brucin); Strychnin mit *Salpetersäure* erwärmt giebt mit *Zinnsalz* eine rothbraune Flüssigkeit. Strychnin mit *sehr concentrirter Salpetersäure* übergossen färbt sich nach einiger Zeit pistaziengrün und zuletzt gelb. Strychnin mit *concentrirter Schwefelsäure* wird erst rothgelb, später violett. Reibt man Strychnin mit etwas *Schwefelsäure*, die in 100 Thln. 1 Thl. *Salpetersäure* enthält, zusammen und setzt ein Körnchen *Bleihyperoxyd* oder *Manganhyperoxyd* zu, so entsteht erst eine prachtvoll blaue, bald violett, roth und gelb werdende Masse. Versetzt man Strychnin mit *Schwefelsäure*, welche nur Spuren von *zweifach chromsaurem Kali* enthält, so färbt es sich ausgezeichnet schön blau.

Brucin (s. S. 836):

Das Brucin wird aus seinen Auflösungen durch *Kali*, *Natron*, *Ammoniak*, *kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammoniak* gefällt. Auch *zweifach kohlensaures Natron* erzeugt nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; hat man aber vorher *Weinsäure* zugesetzt, so wird die Fällung verhindert; *Goldchlorid* giebt einen röthlich graubraunen; *Platinchlorid* einen lockeren, perlmutterglänzenden, gelben; *Sublimat* einen dichten weissen, nicht gallertartig werdenden; *Jodkalium* einen krystallinischen; *Pikrinsäure* einen dichten schwefelgelben; *Gerbsäure* einen dichten weisslichen Niederschlag. Das Brucin ist besonders dadurch ausgezeichnet und unterscheidet sich von dem Strychnin, dass es beim Uebergiessen mit *concentrirter Salpetersäure* sogleich intensiv roth gefärbt wird (s. S. 838), und versetzt man diese rothe Lösung mit *Zinnsalz*, so färbt sie sich sogleich schön violett; versetzt man sie mit *Schwefelwasserstoff-Ammoniak*, so wird sie ebenfalls erst violett und später

trübe. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt das Brucin erst rosenroth, später grüngelb; *Schwefelsäure mit etwas chromsaurem Kali* färbt dasselbe unter lebhafter Gasentwicklung pistaziengrün.

Basen der Melanthaceen.

Veratrin (s. S. 839):

Das Veratrin wird aus seinen Auflösungen durch *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* und die *kohlensauren Alkalien* gefällt und ist im Uebermaasse dieser Fällungsmittel nicht merklich löslich; *Chlorgold* giebt einen schwefelgelben; *Chlorplatin* nur bei grosser Concentration einen gelblichen; *Jodkalium* einen käsigen, gelblich weissen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* nur eine Trübung, aber nach Zusatz von etwas *Salzsäure* einen dichten weissen Niederschlag. Durch *concentrirte Salpetersäure* wird es roth gefärbt; ebenso durch *rauchende Schwefelsäure*; die von *Vogel* entdeckte Chininprobe (s. oben S. 929) giebt auf Veratrin angewandt keine Reaction.

Basen der Solaneen.

Solanin (s. S. 842):

Das Solanin wird aus seinen Lösungen durch *reine und kohlensaure Alkalien* gefällt; die Niederschläge sind im Uebermaasse der Fällungsmittel unlöslich; *Goldchlorid*, *Platinchlorid* und *Sublimat* geben keine Niederschläge. *Pikrinsäure* giebt einen schwefelgelben; *Gerbsäure* auf Zusatz von etwas *Salzsäure* einen sehr dichten weisslichen Niederschlag. Das Verhalten zu *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* vergl. S. 843.

Atropin (s. S. 844):

Das Atropin giebt mit *Kali*, *Ammoniak* und *kohlensaurem Kali* pulverige, im Ueberschusse der Fällungsmittel leicht lösliche Niederschläge; *kohlensaures Ammoniak*, *zweifach kohlensaures* und *phosphorsaures Natron* bewirken keine Fällung. *Goldchlorid* giebt einen schwefelgelben; *Platinchlorid* einen pulverig harzig zusammenballenden; *Sublimat* nur in concentrirter Lösung einen weissen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* in salzsaurer Lösung einen sehr dichten; *Jodkalium* keinen Niederschlag (vergl. übrigens S. 845).

Daturin (s. S. 846):

Das Daturin giebt in seinen Lösungen mit *Platinchlorid* einen isabellfarbigen, mit *Goldchlorid* einen citrongelben, mit *Gerbsäure* einen weissen Niederschlag.

Basen der Ranunculaceen.

Aconitin (s. S. 846):

Das Aconitin giebt mit *Kali*, *Ammoniak* und *kohlensaurem Kali* weisse, im Uebermaasse wenig lösliche Niederschläge; durch *zweifach kohlensaures Natron*, *phosphorsaures Natron* und *kohlensaures Ammoniak* werden keine Fällungen bewirkt. *Goldchlorid* giebt einen gelblich weissen; *Platinchlorid* nur in sehr concentrirten Lösungen einen; *Sublimat* einen weissen käsigen; *Pikrinsäure* einen schwefelgelben; *Gerbsäure* bei Zusatz von etwas Salzsäure einen

flockigen Niederschlag. *Rauchende Salpetersäure* löst das Aconitin ohne Färbung. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt es gelblich, später violett.

Basen verschiedener Pflanzenfamilien.

Piperin (s. S. 848):

Die Reactionen des Piperins sind noch nicht genau studirt; das Wichtigste darüber ist schon auf S. 849 mitgetheilt worden.

Berberin (s. S. 850):

Das Berberin ist leicht an seinen Eigenschaften und seinem Verhalten zu *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* zu erkennen (vergl. S. 851).

Bebeerin (s. S. 854):

Das Bebeerin wird aus seinen Auflösungen durch *ätzende und kohlensaure Alkalien* weiss und flockig gefällt; die Niederschläge sind im Ueberschusse der Fällungsmittel nur schwierig löslich; auch *zweifach kohlensaures* und *phosphorsaures Natron* geben Niederschläge; ebenso *Chlorgold, Chlorplatin, Sublimat, Pikrinsäure* und *Gerbsäure;* diese Niederschläge sind theils weiss, theils gelb.

Caffeïn (s. S. 858):

Das Caffeïn ist leicht an seinen Eigenschaften und merkwürdigen Zersetzungen zu erkennen; daher keine besondern Reactionen nothwendig sind.

Sauerstofffreie Pflanzenbasen.

Coniin (s. S. 863):

Das Coniin wird aus seinen Lösungen durch die *Alkalien* mit dem ihm eigenthümlichen Geruche ausgeschieden. Seine Salze werden durch *Goldchlorid* hellgelb; durch *Platinchlorid* gelb und flockig; durch *Sublimat* weiss; durch *Pikrinsäure* schwefelgelb; durch *Gerbsäure* fast weiss gefällt. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Coniin in der Kälte farblos, erst beim Erwärmen tritt die purpurrothe Färbung ein (vergl. S. 865, wo überhaupt die übrigen Verhältnisse und Eigenthümlichkeiten des Coniins ausführlich beschrieben sind).

Nicotin (s. S. 867):

Das Nicotin wird aus seinen Lösungen durch *Alkalien* mit dem ihm eigenthümlichen Tabaksgeruche in Freiheit gesetzt. Es giebt, wenn seine Dämpfe mit *Salzsäure* in Berührung kommen, weisse Nebel. Mit *Stearinsäure* erwärmt bildet es eine in Aether leicht lösliche Seife. Seine wässerige Lösung fällt *Sublimat, essigsaures Bleioxyd, Zinnmonochlorid* und *Zinnbichlorid* weiss; *Platinchlorid* gelb; *Zinkoxydsalze* weiss, im Uebermaase des Nicotins löslich; *Kupferoxydsalze* gelatinös blau, im Uebermaasse der Nicotinlösung mit lasurblauer Farbe löslich; *Eisenoxydsalze* rothbraun; *Manganoxydulsalze* weiss, an der Luft braun werdend. Mit *Goldchlorid* giebt das Nicotin einen rothgelben, im Uebermaasse leicht löslichen Niederschlag; mit *Chlorcobalt* einen blaugrünen, im Uebermaasse nur sehr schwer löslichen; mit *Jodwasser* einen gelben; mit *Gerbsäure* einen dicken weissen Niederschlag. Das Nicotin wird von *concentrirter Schwefelsäure* weinroth gefärbt; mit *Salzsäure* erwärmt nimmt es eine tief violette Färbung an. *Salpetersäure* färbt es

erst orangegelb, beim Kochen roth und zuletzt schwarz (vergl. S. 868).

Künstlich erzeugte Basen.

Picolin (s. S. 871):

Das Picolin wird durch *Alkalien* mit dem ihm eigenthümlichen Geruche in Freiheit gesetzt. In einer Auflösung von *Goldchlorid* erzeugt es einen aus feinen citrongelben Nadeln bestehenden Niederschlag; mit *Chlorkupfer* fällt es Kupferoxyd und bildet zugleich eine lasurblaue Flüssigkeit. Mit *Gerbsäure* giebt es einen blassgelben, käsigen, bedeutenden Niederschlag. Es wird durch *Chlorkalklösung* nicht gefärbt und theilt in saurer Lösung weder dem *Fichtenholze* noch dem *Hollundermarke* eine gelbe Färbung mit (vergl. S. 872 und unten beim Anilin).

Anilin (s. S. 873):

Das Anilin ist durch seinen eigenthümlichen Weingeruch ausgezeichnet. *Rauchende Salpetersäure* färbt dasselbe in der Kälte schön blau, in der Wärme rasch gelb und unter heftiger explosionartiger Einwirkung endlich scharlachroth (s. S. 883). *Chromsäure* fällt die Lösungen der Anilinsalze bald mit dunkelgrüner, bald mit schwarzblauer Farbe, während zugleich Chromoxyd gebildet wird. Setzt man etwas Anilin zu einer Auflösung von *Chlorkalk*, so entsteht eine prachtvolle intensiv blaue Flüssigkeit, die durch Säuren hochroth wird. Es ist dieses eine der wichtigsten Reactionen zur Erkennung des Anilins. Taucht man einen mit *Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn* oder *Hollundermark* in eine anilinhaltige Flüssigkeit ein, so färbt sich derselbe intensiv dunkelgelb; doch sollen diese Eigenschaft auch die Salze des Chinolins, Sinamins, Naphtalidins und Coniins besitzen. Das Anilin fällt *Eisenoxydul, Eisenoxyd, Thonerde* und *Zinkoxyd* aus ihren Auflösungen, giebt aber mit den Salzen von *Mangan, Cobalt, Nickel, Blei, Quecksilberoxydul, Silberoxyd* und *Chromoxyd* keine Niederschläge. Das Anilin wird durch *Cyankalium* und *Cyaneisenkalium* nicht gefällt; *Pikrinsäure* giebt einen schwefelgelben; *Gerbsäure* einen flockigen braungelben; *Goldchlorid* einen rothbraunen; *Platinchlorid* einen prachtvoll orangegelben; *Sublimat* einen weissen krystallinischen; *Zinnbichlorid* einen weissen käsigen, ebenso *Antimontrichlorid; schwefelsaures Kupferoxyd* endlich einen grünen Niederschlag. — Wird nach *Beissenhirtz* Anilin oder ein Anilinsalz selbst in sehr kleiner Menge auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen *concentrirter Schwefelsäure* und einem Tropfen einer Lösung von *zweifach chromsaurem Kali* vermischt, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten eine rein blaue Farbe an, welche jedoch nach einiger Zeit wieder verschwindet. (Diese Färbung ist verschieden von der, welche Strychnin unter gleichen Umständen zeigt.)

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

Abietin 447.
Abietinsäure 447.
Absynthiin 360.
— (Reactionen) 919.
Acephosgensäure 165.
Acephossäure 165.
Acetal 614.
Acetaldehyd 171.
Acetamid 595.
Acetanilid 890.
Acetin 215.
Aceton 165.
Acetonitryl 170.
Acetstannäthyl 611.
Acetstannäthyljodid 611.
Acetum concentratum 164.
— glaciale 164.
— plumbicum 168.
Acetylharnstoff 553.
Acetylige Säure 173.
Acetylmercaptan 172.
Acetyloxydhydrat 171.
Acetyloxyd-Kali 173.
Acetylsäure 160.
Achilleaöl 501.
Achilleasäure 147.
Acidalbumin 692.
Acidum coccotannicum 289.
— hydrocyanatum 77.
— mimotannicum 289.
— tannicum 283.
Aconitin 846.
— (Reactionen) 931.
Aconitinchlorwasserstoff 847.
Aconitinchlorwasserstoff-Chlorgold 847.
Aconitsäure 111.
— (Reactionen) 914.
Acrolein 220.
Acryloxydhydrat 220.
Acrylsäure 221.
Adipinsäure 201.
Aepfelöl 622.
Aepfelsäure 115.
— (Reactionen) 914.
Aerugo 169.
Aesculetin 355.
Aesculin 354.
Aethal 627.
Aethalsäure 194.
Aethaminsäure 581.
Aether 576.
— aceticus 594.
Aether anaestheticus 601.
Aethercamphersäure 599.
Aethercarboamid 588.
Aethere 544.
Aetherhemipinsäure 809.
Aetherin 584.
Aetherinschwefelsäure 582.
Aetherkomensäure 594.
Aethermeconsäure 594.
Aethermyristinsäure 596.
Aetherol 584.
—, ätherschwefelsaures 583.
Aetheroxalsäure 591.
Aetherphosphorige Säure 586.
Aetherphosphorsäure 586.
Aetherschwefelphosphorsäure 589.
Aetherschwefelsäure 581.
Aethersulfokohlensäure 586.
Aether sulfuricus 576.
Aethertheorien 577.
Aethertraubensäure 593.
Aetherweinsäure 593.
Aethstannäthyl 612.
Aethstannäthyloxyd 612.
Aethyl 576.
Aethyläther 576.
Aethylalkohol 572.
Aethylamin 605.
Aethylaminchlorwasserstoff 606.
Aethylamin, essigsaures 606.
—, oxalsaures 606.
Aethylaminplatinchlorid 606.
Aethylamin, salpetersaures 606.
—, schwefelsaures 606.
Aethylaminschwefelwasserstoff 606.
Aethylamyläther 622.
Aethylamylanilin 894.
Aethylamylanilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 894.
Aethylamylanilinjodmethyl 894.
Aethylamylanilinmethyloxyd 894.
Aethylamylharnstoff 621.
Aethylamylphenylamin 894.
Aethylanilin 893.
Aethylanilinbromwasserstoff 894.
Aethylanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 894.
Aethylanilinharnstoff 885.
Aethylanilin, oxalsaures 893.
Aethylbichlorchlorid 601.
Aethylbichloroxyd 580.
—, ameisensaures 594.
—, bernsteinsaures 592.
—, essigsaures 595.

Aethylbichloroxyd, kohlensaures 588.
Aethylbioxysulfocarbonat 589.
Aethylbisulfoxyd 580.
Aethylchloranilin 877.
Aethylchlorchlorid 601.
Aethylchloroxyd 580.
Aethylchlorphenylamin 877.
Aethylcodeïnjodwasserstoff 799.
Aethylconiin 865.
Aethylconiinchlorwasserstoff - Chlorgold 865.
— Chlorplatin 865.
Aethylconiinjodäthyl 865.
Aethylconiinjodwasserstoff 865.
Aethylharnstoff 590.
Aethylmorphinhydrat 794.
Aethylmorphinjodwasserstoff 794.
Aethylnarcotin 803.
Aethylnicotin 868.
Aethylnicotinchlorwasserstoff - Chlorgold 868.
— Chlorplatin 868.
— Chlorquecksilber 868.
Aethylnicotinjodwasserstoff 868.
Aethylnitranilin 882.
Aethylnitranilinbromwasserstoff 882.
Aethylnitrophenylamin 882.
Aethyloxamid 606.
Aethyloxyd 576.
—, aconitsaures 592.
—, acrylsaures 597.
—, adipinsaures 597.
—, allophansaures 53.
—, alpha-orsellinsaures 337.
—, ameisensaures 594.
—, amygdalinsaures 757.
—, anissaures 599.
Aethyloxyd-Arsentriäthyl 600.
Aethyloxyd, baldriansaures 596.
—, benzoësaures 598.
—, bernsteinsaures 592.
—, binitrobenzoësaures 598.
—, borsaures 587.
—, bromanissaures 599.
—, buttersaures 595.
—, camphersaures 599.
—, caprinsaures 596.
—, capronsaures 596.
—, caprylsaures 596.
—, carbanilsaures 885.
, cerotinsaures 597.
—, chloranissaures 599.
—, chloressigsaures 595.
—, chlorniceïnsaures 598.
—, chlorspiroylsaures 598.
—, citronsaures, zweidrittel 593.
—, cuminsaures 599.
—, cyansaures 590.
—, cyanursaures 590.
—, elaidinsaures 597.
—, essigsaures 594.
—, everninsaures 339.
—, fettsaures 597.
—, fumarsaures 592.
—, hippursaures 651.
Aethyloxydhydrat 572.
Aethyloxyd, itaconsaures 593.
Aethyloxyd-Kali 600.
Aethyloxyd, kieselsaures neutrales, basisch und saures 587.
—, kohlensaures 588.
—, korksaures 597.
—, laurostearinsaures 596.
—, margarinsaures 597.
Aethyloxyd-Methyloxyd, kohlensaures 588.
— —, oxalsaures 591.
— —, xanthogensaures 589.
Aethyloxyd, milchsaures 593.
Aethyloxyd-Natron 600.
Aethyloxyd, nitranissaures 599.
—, nitrobenzoësaures 598.
—, nitrochlorniceïnsaures 598.
—, nitrospiroylsaures 598.
—, nitrotoluylsaures 599.
—, nitrozimmtsaures 599.
—, önanthylsaures 596.
—, oleinsaures 597.
—, opiansaures 807.
—, oxalsaures 591.
—, oxaminsaures 591.
—, oxychlorkohlensaures 588.
—, oxysulfocyansaures 589.
—, palmitinsaures 596.
—, pelargonsaures 189 und 596.
—, phosphorsaures 586.
—, propionsaures 595.
—, pyroweinsaures 593.
—, salpetersaures 584.
—, salpetrigsaures 585.
Aethyloxydsalze 581.
Aethyloxyd, schleimsaures 599.
Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff 590.
Aethyloxyd, schwefelsaures 581.
—, schwefligsaures 584.
—, spiroylsaures 598.
—, stearinsaures 597.
—, sulfokohlensaures 590.
—, toluylsaures 598.
—, überchlorsaures 587.
—, weinsaures 592.
—, xanthamylsaures 620.
—, zimmtsaures 599.
Aethylpentachlorchlorid 601.
Aethylpentchloroxyd 580.
—, chlorbernsteinsaures 592.
—, chloressigsaures 595.
-, kohlensaures 588.
—, oxalsaures 591.
—, zweifach oxalsaures 592.
Aethylphenylamin 893.
Aethylphenylharnstoff 885.
Aethylpiperidin 849.
Aethylpiperidinharnstoff 850.
Aethylpiperidinjodäthyl 849.
Aethylpiperidinjodwasserstoff 849.
Aethylpteritannsäure 301.
Aethylradicale 605.
Aethylsulfchloroxyd 580.
Aethylsulfocyan 604.
Aethyltetrachlorchlorid 601.
Aethyltrichlorchlorid 601.
Aethylunterschwefelsäure 603.
Aethylwasserstoffgas 605.
Agrostemmin 791.
Ahornzucker 382.
Akcethin 165.

Alanin 172.
Alantcampher 507.
Alantin 410.
Alaunerde, essigsaure 167.
Alban 475.
Albumin 689.
— (Reactionen) 925.
Albuminate 698.
Albumin-Baryterde 697.
Albumin-Kali 697.
Albumin-Kupferoxyd 697.
Albumin-Natron 697.
Albuminose 693.
Albumin-Silberoxyd 697.
Albumin-Zinkoxyd 697.
Aldehyd 171.
Aldehyd-Ammoniak 172.
— —, schwefligsaures 172.
Aldehyde 152.
Aldehydharz 172.
Aldehydsäure 173.
Algenzucker 376.
Alitursäure 638.
Alizari 308.
Alizarin 312.
Alkaloide 765.
—, organische (Reactionen) 925.
Alkannagrün 319.
Alkannaroth 318.
Alkargen 566.
Alkarsin 565.
Alkohol 572.
Alkoholate 547 und 615.
Alkoholat von Chlorcalcium 615.
— von salpetersaurer Magnesia 615.
Alkohole 543.
— (Reactionen) 923.
Alkoholometer 574.
Allantoïn 641.
Allantoïnsäure 642.
Allantoïssäure 641.
Allantursäure 642.
Allophansäure 53.
Alloxan 638.
Alloxansäure 640.
Alloxantin 636.
Allyl 905.
Allyloxyd 906.
Allyloxyd-Silberoxyd, salpetersaures 906.
Aloë 357.
Aloëbitter 357.
Aloërinsäure 359.
Aloëtinamid 359.
Aloëtinsäure 359.
Aloin 357.
Alpha-Chinin 820.
Alpha-Orsellinsäure 337.
Alpha-Orsellsäure 337.
Alphensulfid 71.
Althäin 791.
Althionsäure 583.
Amalinsäure 860.
Amarin 246.
Amaron 246.
Amasatin 732.
Ambrafett 219.
Ambrasäure 219.
Ambrin 219.
Ameisenöl, künstliches 511.
Ameisensäure 155.
— (Reactionen) 916.
—, Reihe derselben 147.
Ameisenzucker 389.
Amidbasen 767.
Amidin 406.
Amidulin 406.
Amilamid 558.
Amisatin 732.
Ammelid 100.
Ammelin 101.
Ammoniacum 443.
Ammoniak, äthaminsaures 581.
—, amykomelinsaures 639.
—, ätherschwefelsaures 582.
—, ameisensaures 157.
—, baldriansaures 183.
—, benzoësaures 238.
—, bernsteinsaures 115.
—, buttersaures 179.
—, camphersaures 506.
—, chlorisatinsaures 731.
—, chloroxalsaures 591.
—, cuminsaures 271.
—, cyansaures 54.
—, dialursaures 639.
—, dilitursaures 638.
—, essigsaures 170.
—, glycocholsaures 662.
Ammoniak-Gummi 443.
Ammoniak, harnsaures 643.
—, hippursaures 651.
—, hydurilsaures 641.
—, isamsaures 732.
—, mellithsaures 109.
—, oxalsaures 107.
—, oxalursaures 636.
—, oxanilsaures 886.
—, pikrinsaures 735.
—, propionsaures 175.
—, purpursaures 637.
—, spiroylsaures 254.
—, succinanilidsaures 887.
—, sulfisatinsaures 733.
—, thionursaures 639.
—, weinsaures 127.
—, xanthamylsaures 620.
—, xanthogensaures 589.
Ammoniumbasen 771.
Ampelinsäure 467.
Amygdalin 755.
Amygdalinsäure 757.
Amyl 617.
Amyläther 618.
Amylätherschwefelsäure 618.
Amylätherweinsäure 621.
Amylalkohol 617.
Amylamin 624.
Amylaminchlorwasserstoff 624.
Amylaminplatinchlorid 624.
Amylanilin 894.
Amylbichloroxyd, essigsaures 621.
Amylbioxysulfocarbonat 620.
Amylchloral 626.
Amylen 626.
Amylgeist 617.
Amylharnstoff 621.

Amylmercaptan 623.
Amylmercaptan-Quecksilber 623.
Amyloïd 408.
Amylotriäthylammonium 625.
Amylotriäthylammoniumjodid 625.
Amyloxamid 625.
Amyloxyd 618.
—, baldriansaures 621.
—, benzoësaures 622.
—, borsaures 619.
—, buttersaures 621.
—, carbamilsaures 620.
—, cyansaures 621.
—, essigsaures 621.
Amyloxydhydrat 617.
Amyloxyd-Kali 622.
Amyloxyd, kieselsaures 619.
—, kohlensaures 619.
Amyloxyd-Natron 622.
Amyloxydoxalsäurehydrat 621.
Amyloxyd, oxalsaures 621.
—, palmitinsaures 622.
—, salpetersaures 619.
—, salpetrigsaures 619.
Amyloxydsalze 618.
Amyloxyd-Schwefelkohlenstoff 620.
Amyloxyd, schwefelsaures 618.
—, stearinsaures 622.
Amylphenylamin 894.
Amylpiperidin 850.
Amylradicale 624.
Amylsulfokohlensäure 620.
Amylum 404.
Amylunterschwefelsäure 623.
Amylurethan 620.
Amylwasserstoff 624.
Amyrin 453.
Anabensäure 637.
Anacardsäure 209.
Analytischer Anhang 909.
Anamirtsäure 202.
Ananasöl 595.
Anchusin 318.
Anemoncampher 508.
Anemonin 508.
Anemoninsäure 509.
Anemonsäure 509.
Angelicasäure 139.
Angelicin 429.
Anilamidsäuren 876.
Anilaminschwefelsäure 875.
Anile 875.
Anilide 875.
Anilidsäuren 876.
Anilimide 875.
Anilin 873.
— (Reactionen) 933.
—, bernsteinsaures 887.
Anilinbromwasserstoff 892.
Anilinchlorquecksilber 892.
Anilinchlorwasserstoff 892.
Anilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 892.
Anilin, citrobianilsaures 888.
—, citromonanilsaures 888.
—, citronsaures 887.
—, dreifachchlorquecksilber 892.
Anilinharnstoff 885.
Anilinharnstoffchlorwasserstoff 885
Anilinharnstoff, salpetersaures 885.
Anilinjodwasserstoff 892.
Anilin-Kupferoxyd, schwefelsaures 883.
Anilin, metaphosphorsaures 884.
—, oxalsaures 885.
—, oxanilidsaures 886.
—, phosphorsaures (gewöhnlich) 884.
Anilinplatinmonochlorid 892.
Anilin, pyrophosphorsaures 884.
—, salpetersaures 883.
—, schwefelsaures 883.
—, schwefligsaures 883.
Anilochlorcyanamid 882.
Anilocyansäure 881.
Aniloformamid 886.
Anilosulfamidsäure 875.
Anilotinsäure 350.
Aniloxamid 886.
Aniloxamidsäure 886.
Anilsäure 253.
Anime-Harz 453.
Anisamid 260.
Anisanilid 891.
Aniscampher 261.
Anishydramid 258.
Anisidin 259.
Anisin 775.
Anisöl 261.
Anisoïn 261.
Anisol 259.
Anissäure 258.
Anisylige Säure 257.
Anisylimidamid 258.
Anisylsäure 258.
Anisylwasserstoff 257.
Anoxydische Mineralstoffe 672.
Anthiar-Harz 458.
Anthracen 537.
Anthracin 537.
Anthranilsäure 742.
Anthropinsäure 199.
Antiarin 361.
Antiweinsäure 127.
Apiin 432.
Apirin 791.
Apoglucinsäure 391.
Apophyllensäure 806.
Aporetin 342.
Aposepedin 677.
Apple-oil 622.
Aqua Amygdalarum amarum 77.
— Goulardi 169.
— Lauro-cerasi 77.
Arabin 412.
Arbol-a-brea-Harz 453.
Arbutin 356.
Arctuvein 357.
Arctuvin 357.
Argensulfid 71.
Aricin 831.
—, schwefelsaures 832.
Aristolochiin 329.
Arnicin 347 und 791.
Arrow-root 405.
Arsenäthylium 609.
Arsenäthyliumoxyd 609.
Arsenbiäthyl 608.
Arsenbimethyl 564.

Arsentriäthyl 608.
Arsentriäthyljodid 609.
Arsentriäthyloxyd 609.
Arsentriäthylsulfid 609.
Arthanitin 347.
Asa-foetida-Harz 444.
Asafoetidaöl 906.
Asarin 347.
Asarit 508.
Asarumcampher 508.
Asarumöl 508.
Asparagin 117.
Asparaginsäure 118.
Aspertannsäure 298.
Asphalt 466.
Asphalten 466.
Asphaltharz 466.
Asphaltöl 466.
Asphaltstein 466.
Assamar 514.
Athamantin 430.
—, schwefligsaures 432.
Athamantaöl 495.
Atropin 844.
— (Reactionen) 931.
Atropinchlorwasserstoff 845.
Atropinchlorwasserstoff-Chlorgold 845.
Atropin, schwefelsaures 845.
Aurantiin 429.
Avenin 702.
Azobenzid 234.
Azobenzil 241.
Azobenzoid 246.
Azobenzoidin 247.
Azobenzoitid 247.
Azobenzoyl 246.
Azoleinsäure 186.
Azolitmin 334.
Azomarsäure 447.
Azooxybenzid 234.
Azophenylamin 889.
Azophenylaminchlorwasserstoff 889.
Azophenylamin, oxalsaures 890.
—, salpetersaures 890.
—, schwefelsaures 890.
Azosulfpicramyl 245.
Azulmsäure 77.

B.

Badiasäure 262.
Baldrianöl 502.
Baldriansäure 180.
— (Reactionen) 917.
Balsame 439.
Balsam, weisser von Sonsonate 456.
Baryterde, ätherphosphorigsaure 586.
—, ätherphosphorsaure 585.
—, ätherschwefelsaure 582.
—, ätherweinsaure 592.
—, alloxansaure, neutrale 639.
—, alloxansaure, saure 640.
—, amygdalinsaure 757.
—, amylätherschwefelsaure 619.
—, baldriansaure 183.
—, biätherphosphorsaure 586.
—, buttersaure 178.
—, capronsaure 185.
Baryterde, caprylsaure 188.
—, cholalsaure 658.
—, choloidinsaure 659.
—, essigsaure 167.
—, everninsaure 339.
—, evernsaure 338.
—, glycocholsaure 662.
—, hippursaure 650.
—, hyocholalsaure 667.
—, inosinsaure 669.
—, isäthionsaure 583.
—, itaconanilsaure 888.
—, mesoxalsaure 640.
—, methyloxydkohlensaure 552.
—, opiansaure 807.
—, opianschwefligsaure 808.
—, oxalsaure 107.
—, oxanilsaure 886.
—, oxypikrinsaure 736.
—, pikrinsaure 734.
—, propionsaure 175.
—, sinapinsaure 898.
—, taurocholsaure 665.
—, zinkknallsaure 60.
Basen 543.
— (Reactionen) 925.
—, künstlich erzeugte 869.
—, organische, Nachweisung bei gerichtlichen Untersuchungen 925.
Bassiaöl 217.
Bassiasäure 202.
Bassorin 414.
Bdellium 450.
Bebeerin 854.
—, (Reactionen) 932.
Bebeerinchlorwasserstoff 855.
Bebeerinchlorwasserstoff-Chlorplatin 855.
Bebeerusäure 146.
Bebirin 854.
Behensäure 203.
Beizmittel 308.
Benzamid 243.
Benzamil 247.
Benzaminsäure 235.
Benzanilid 891.
Benzhydramid 246.
Benzidam 873.
Benzidin 870.
Benzidinchlorwasserstoff 870.
Benzidinchlorwasserstoff-Chlorplatin 870.
Benzidin, schwefelsaures 870.
Benzidwasserstoff 233.
Benzil 241.
Benzilam 241.
Benzil-Cyanwasserstoff 242.
Benzilimid 241.
Benzilsäure 242.
Benzimid 247.
Benziminsäure 247.
Benzin 233.
Benzoamid 243.
Benzoë-Harz 441.
Benzoën 255.
Benzoësäure 231.
— (Reactionen) 918.
—, Reihe derselben 226.
Benzoëschwefelsäure 235.
Benzoglycolsäure 649.

Benzohelicin 352.
Benzoïn 241.
Benzoïnam 242.
Benzoïnamid 242.
Benzol 233.
Benzolon 246.
Benzomilchsäure 238.
Benzon 237.
Benzonitryl 238.
Benzophenon 237.
Benzopiperid 850.
Benzosalicin 351.
Benzostilbin 246.
Benzoyl 241.
Benzoylaldehyd 240.
Benzoylanilid 891.
Benzoylazotid 246.
Benzoylbioxychlorid 235.
Benzoyloxyd 237.
Benzoylureïd 785.
Benzoylwasserstoff 239.
Benzylsäure 232.
Berberin 850.
— (Reactionen) 932.
—, chlorsaures 852.
Berberinchlorwasserstoff 852.
Berberinchlorwasserstoff-Chlorplatin 852.
Berberinchlorwasserstoff - Chlorquecksilber 852.
Berberin, chromsaures 852.
—, salpetersaures 852.
—, schwefelsaures 852.
Berbin 791.
Berengelit 468.
Bergamottöl 491.
Bergamottölcampher 491.
Bergamottöl, festes 491.
Berlinerblau, basicshes 94.
—, gewöhnliches 92.
—, lösliches 93.
Berlinergrün 94.
Bernstein 461.
Bernsteineupion 462.
Bernstein-Harz 462.
Bernsteinöl 462.
Bernsteinsäure 112.
— (Reactionen) 914.
Beta-Chinin 822.
Beta-Chininchlorwasserstoff 823.
Beta - Chininchlorwasserstoff - Chlorplatin 823.
Beta-Chinin, oxalsaures 822.
— —, salpetersaures 823.
— —, schwefelsaures 822.
Beta-Orcin 340.
Beta-Orsellinsäure 338.
Beta-Orsellsäure 338.
Betulin 454.
Bezoarsäure 286.
Biätherphosphorsäure 586.
Bibenzamid 247.
Bibromcarmidin 738.
Bibromimasatin 738.
Bibromisatin 738.
Bibromisatinsäure 738.
Bicamphorimid 506.
Bichloracetylsäure 166.
Bichlorbuttersäure 178.
Bichlorbutyral 180.
Bichlorcuminyl 270.
Bichlorindin 737.
Bichlorisamid 737.
Bichlorisatin 737.
Bichlorisatinsäure 737.
Bichlorisatyd 737.
Bichlorisatydsäure 737.
Bichlorsalicin 350.
Bichlorsaligenin 350.
Bichlorspiroylige Säure 250.
Bichlorvaleriansäure 182.
Bicyanbichlorid 64.
Bielursäure 860.
Bienenwachs 224.
Bildung der organ. Verb. 25.
Bilin 653.
Bilifulvin 753.
Biliphäin 752.
Biliverdin 753.
Binitrobenzid 234.
Binitrobenzoësäure 235.
Binitrocumid 270.
Binitrocuminsäure 270.
Binitrocumol 270.
Binitrogaultheriasäure 557.
Binitromesitol 165.
Binitrospiroylsäure 353 und 557.
Binopiammon 808.
Biogen 694.
Biphosmethyl 564.
Birken-Harz 454.
Birkenöl 492.
Birnöl 621.
Bismäthyl 612.
Bisuccinimid 115.
Bittermandelöl 239.
—, benzoësaures 243.
—, blausaures 244.
Bittermandelölkampher 241.
Bittermandelwasser 77.
Bittermandelöl - zweifach schwefligsaures Ammoniak und Kali 248.
Bittermandelöl - zweifach schwefligsaures Natron 247.
Bitterstoffe 345.
Biuret 784.
Blanquinin 832.
Blasenoxyd 757.
Blattgrün 743.
Blattwachs 225.
Blaugallussäure 286.
Blauholz 320.
Blausäure 73.
— (Reactionen) 912.
Blausaures Kali 81.
Bleiäthyle 612.
Bleieisensesquicyanid 91.
Bleiessig 108.
Bleioxyd, aconitsaures 112.
—, äpfelsaures 117.
—, ätherphosphorigsaures 586.
—, ätherphosphorsaures 586.
—, ätherschwefelsaures 582.
—, ameisensaures 157.
—, amylätherschwefelsaures 619.
—, biätherphosphorsaures 586.
—, buttersaures 179.

Bleioxyd, cyansaures 54.
—, essigsaures 168.
—, fumarsaures 111.
—, hippursaures 650.
—, hyocholinsaures 666.
—, isatinsaures 733.
—, nigrinsaures 591.
—, opiansaures 807.
—, oxalsaures 107.
—, oxypikrinsaures 736.
—, taurocholsaures 662.
—, thionursaures 639.
—, weinsaures 126.
Bleipflaster 222.
Bleizucker 161.
Blüthenfarbstoffe 303.
Blut 746.
Blutbraun 748.
Blutfarbstoff 746.
Blutfibrin 703.
Blutflüssigkeit 747.
Blutholz 320.
Blut, krystallisirtes 748.
Blutkügelchen 747.
Blutlaugensalz (Reactionen) 913.
—, gelbes 84.
—, rothes 89.
Bogbutter 195.
Bogbuttersäure 195.
Boheasäure 295.
Boletsäure 147.
Boloretin 463.
Boraxsäureweinstein 125.
Boraxweinstein 125.
Borneen 507.
Borneocampher 507.
Borneol 507.
Borsten 712.
Branntwein 573.
Brasilienholz 320.
Brasilin 319.
Brasilinsäure 319.
Braunkohlen 399.
—, Harze derselben 464.
Brechweinstein 124.
—, neutraler 124.
Breïdin 454.
Breïn 454.
Brenzcatechin 291.
Brenzcatechinsäure 291.
Brenzgallussäure 286.
Brenzharnsäure 61.
Brenzmeconsäure 139.
Brenzmoringerbsäure 296.
Brenzölsäure 206.
Brenzolivilsäure 363.
Brenzschleimsäure 382.
Brenzterebinsäure 488.
Brenztraubensäure 128.
Brenzweinsäure 121.
Bromätherin 520.
Bromäthyl 602.
Bromal 614.
Bromalhydrat 614.
Bromaloïn 358.
Bromamyl 622.
Bromanilin 877.
Bromaniloid 877.
Bromanisid 261.
Bromanissäure 260.
Brombenzamid 243.
Brombenzoyl 243.
Brombrucin 838.
Bromcetyl 629.
Bromcinchonin 830.
Bromcodeïn 797.
Bromcodeïnbromwasserstoff 798.
Bromcyan 65.
Bromcyan-Ammoniak 65.
Bromelayl 520.
Bromjodoform 160.
Bromisatin 731.
Bromitonsäure 131.
Bromkakodyl 565.
Bromkohlenwasserstoff 520.
Bromkomensäure 139.
Brommethyl 559.
Bromoform 159.
Bromorcin 335.
Bromotriconsäure 131.
Bromoxaform 132.
Brompicramyl 245.
Brompropylen 521.
Brompyromeconsäure 139.
a bromspiroylige Säure 250.
b bromspiroylige Säure 250.
a Bromspiroylsäure 254.
b Bromspiroylsäure 254.
c Bromspiroylsäure 254.
Bromstärke 407.
Brom-Stibmethylium 567.
Bromstyrol 264.
Bromthionessal 245.
Brucin 836.
— (Reactionen) 930.
Brucinchlorwasserstoff 839.
Brucinchlorwasserstoff-Chlorplatin 839.
Brucincyaneisenwasserstoff 839.
Brucinfluorwasserstoff 839.
Brucinjodwasserstoff 839.
Brucin, phosphorsaures 838.
—, salpetersaures 838.
Brucinschwefelcyanwasserstoff 839.
Brucin, schwefelsaures 838.
—, überchlorsaures 838.
—, überjodsaures 838.
Brunnensäure 427.
Brunolsäure 542.
Bryoïdin 454.
Bryonin 347.
Burseraöl 496.
Butaldehyd 179.
Butaldehyd-Ammoniak 180.
Butter 699.
Butteressigsäure 175.
Buttermilch 699.
Butterölsäure 201.
Buttersäure 176.
— (Reactionen) 917.
Butyl 617.
Butylätherschwefelsäure 616.
Butylalkohol 616.
Butylamin 616.
Butylen 182 und 521.
Butyloxydhydrat 616.
Butyral 179.

Butyramid 595.
Butyranilid 890.
Butyrin 215.
Butyron 178.
Butyryloxydhydrat 179.
Butyrylsäure 176.
Buxin 791.

C.

Cadet's rauchende Flüssigkeit 565.
Caffeïn 858.
— (Reactionen) 932.
Caffeïnchlorwasserstoff 861.
Caffeïnchlorwasserstoff-Chlorgold 861.
Caffeïnchlorwasserstoff-Chlorplatin 861.
Caffeïn-Chlorquecksilber 861.
Caffeïn-Cyanquecksilber 861.
Caffeïn, schwefelsaures 861.
Caffeïn-Silberoxyd, salpetersaures 861.
Cajeputen 496.
Cajeputöl 496.
Caïncasäure 143.
Callutannsäure 300.
Calluxanthin 300.
Calmusöl 502.
Calophyllum-Harz 455.
Campecheholz 320.
Campher, chinesischer 504.
—, flüssiger 487.
—, gewöhnlicher 504.
Campheröl 507.
Camphersäurehydrat 506.
Camphersäure, wasserfreie 506.
Camphilen 487.
Camphin 506.
Camphokreosot 496.
Campholen 505.
Campholon 505.
Campholsäure 505.
Camphon 506.
Camphoranil 891.
Camphoranilidsäure 891.
Camphoranilsäure 891.
Camphore 476.
Camphron 505.
Canimarin 836.
Cantharidin 510.
Cantharidencampher 510.
Caoutchuc 469.
Capaldehyd 185.
Capnomor 526.
Capral 185.
Capramid 596.
Caprinsäure 190.
Caprinylsäure 190.
Capron 185.
Capronsäure 184.
Capronylsäure 184.
Caproyl 186.
Caprylätherschwefelsäure 627.
Caprylaldehyd 191.
Caprylaldehyd-Ammoniak 191.
Caprylalkohol 627.
Caprylanilid 890.
Capryloxydhydrat 627.
Caprylsäure 188.
Capsicin 846.
Caramelan 384.
Carapin 791.
Carbamid-Carbanilid 884.
Carbamid-Nitrocarbanilid 882.
Carbanilamid 235 und 885.
Carbanilethan 885.
Carbanilid 884.
Carbanilidsäure 885.
Carbanilsäure 885.
Carbolsäure 252.
Carbonitrotolinsäure 256.
Carbothialdin 173.
Carbstyryl 264.
Cardol 210.
Carmin 317.
Carminsäure 316.
Carmufelsäure 274.
Carnaubawachs 225.
Caramel 384.
Carthagin 832.
Carthamin 323.
Carthaminsäure 323.
Carvacrol 496.
Carven 495.
Carviöl 495.
Carvol 495.
Caryophyllin 274.
Caseïn 698.
— (Reactionen) 925.
Caseïn-Natron 702.
Cassava 404.
Cassiaöl 265.
Castin 791.
Castorin 219.
Catechin 290.
Catechu 290.
Catechugerbstoff 289.
Catechugerbsäure 289.
Catechusäure 290.
Cedercampher 503.
Cedernöl 502.
Cedren 503.
Cedrin 791.
Cedriret 542.
Cellulose 396.
— (Reactionen) 922.
Cerasin 414.
Cerebrin 694.
Cerebrinsäure 218.
Cerosin 225 und 630.
Cerosinsäure 203.
Cerossylalkohol 630.
Cerossyloxydhydrat 630.
Cerotal 631.
Ceroten 225.
Cerotin 225 und 630.
Cerotinsäure 203.
Cerotylalkohol 630.
Cerotyloxydhydrat 630.
Cerotyloxyd, schwefelsaures 631.
Cetaceum 226.
Ceten 630.
Cetin 629.
Cetinsäure 195.
Cetrarin 342.
Cetrarsäure 342.
Cetylaldehyd 630.
Cetylalkohol 627.

Cetylanilin 895.
Cetylanilinchlorwasserstoff 895.
Cetylanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 895.
Cetylanilin, oxalsaures 895.
Cetylmercaptan 629.
Cetyloxyd 628.
Cetyloxydhydrat 627.
Cetyloxyd-Natron 630.
Cetyloxyd, palmitinsaures 629.
Cetyloxydschwefelsäure 628.
Cetyloxydsulfokohlensäure 629.
Cetylphenylamin 895.
Chaerophyllin 863.
Chamillenöl 501.
—, römisch 501.
Chelerythrin 814.
Chelerythrinchlorwasserstoff 815.
Chelerythrinchlorwasserstoff - Chlorplatin 815.
Chelerythrin, essigsaures 815.
—, schwefelsaures 815.
Chelidin 816.
Chelidonin 816.
Chelidoninchlorwasserstoff 816.
Chelidoninchlorwasserstoff - Chlorplatin 817.
Chelidonin, essigsaures 816.
—, salpetersaures 816.
—, schwefelsaures 816.
Chelidinsäure 137.
Chelidonsäure 137.
Chelin 814.
Chemische Typen 13.
Chenocholinsäure 655.
Chenopodiumöl 503.
Chinagerbsäure 291.
Chinagerbstoff 291.
Chinarinden 818.
—, echte und falsche 819.
—, Prüfung derselben 820.
Chinaroth 292.
Chinasäure 140.
Chinesisches Wachs 225.
Chinicin 823.
—, schwefelsaures 823.
Chinidin 830.
—, chlorsaures 831.
Chinidinchlorwasserstoff 831.
Chinidinchlorwasserstoff-Chlorplatin 831.
Chinidin, oxalsaures 831.
—, salpetersaures 831.
—, schwefelsaures 831.
Chinin 820.
— (Reactionen) 929.
—, ameisensaures 825.
—, amorphes 822.
—, arsensaures 825.
—, baldriansaures 825.
—, chlorsaures 825.
Chininchlorwasserstoff 826.
Chininchlorwasserstoff-Chlorplatin 826.
Chinincyaneisenwasserstoff 826.
Chinin, cyanursaures 825.
—, essigsaures 825.
Chininfluorwasserstoff 826.
Chinin, gallussaures 825.
—, gerbsaures 825.
Chinin, harnsaures 825.
Chininjodwasserstoff 826.
Chinin, kohlensaures 825.
—, oxalsaures 825.
—, phosphorsaures 825.
—, salpetersaures 825.
Chininschwefelcyanwasserstoff 826.
Chinin, schwefelsaures, neutrales und basisches 824.
—, überchlorsaures 825.
—, unterschwefligsaures 825.
—, weinsaures, neutrales 825.
Chininum Ferro-cyanatum 826.
Chinoïdin 822.
Chinoleïn 823.
Chinolin 823.
Chinolinchlorwasserstoff 824.
Chinolin, salpetersaures 824.
—, schwefelsaures 824.
Chinon 141.
Chinonamid 141.
Chinonsäure 141.
Chinotin 823.
Chinovagerbsäure 292.
Chinovagerbstoff 292.
Chinovaroth 293.
Chinovasäure 143.
Chinovatin 831.
Chioccin 791.
Chiococcasäure 143.
Chitin 714.
Chloracetamid 555.
Chloracetyl 173 und 601.
Chloracetylchlorid 158.
Chloracetylchlorür 159.
Chlorätheral 520.
Chlorätherid 519.
Chlorätherin 518.
Chloräthyl 600.
Chloral 614.
Chloraldehyd 580.
Chloraldehyden 519.
Chloralhydrat 614.
Chlorallylchlorplatin-Schwefelallylschwefelplatin 906.
Chlorallylchlorquecksilber-Schwefelallylschwefelquecksilber 906.
Chloral, unlösliches 614.
Chloramyl 622.
Chloranil 142.
Chloranilamid 142.
Chloranilamidsäure 142.
Chloranilin 876.
Chloranilinchlorwasserstoff 877.
Chloranilin, oxalsaures 877.
—, salpetersaures 877.
—, schwefelsaures 877.
Chloranilsäure 142.
Chloranisid 261.
Chloranissäure 260.
Chloranisyl 260.
Chlorbassiasäure 202.
Chlorbenzid 235.
Chlorbenzil 242.
Chlorbenzoyl 243.
Chlorbenzoyl-Aethylbioxychloroxyd 588.
Chlorbenzin 234.
Chlorbenzoësäure 235.

Chlorbibromanilin 877.
Chlorbromstilbyl 245.
Chlorbutyron 178.
Chlorbutyryl 180.
Chlorcaffeïn 860.
Chlorcamphen 487.
Chlorcampher 506.
Chlorcamphin 506.
Chlorcerotinsäure 204.
Chlorcetyl 629.
Chlorchinon 142.
Chlorcinchonin 829.
Chlorcinchoninchlorwasserstoff 829.
Chlorcinnamyl 265.
Chlorcodeïn 797.
Chlorcuminol 272.
Chlorcuminyl 270.
Chlorcyan-Ammoniak 63.
Chlorcyananilid 882.
Chlorcyan, festes 64.
—, flüssiges 64.
Chlorcyangas 62.
Chlorcyanwasserstoff 78.
Chlorcyanwasserstoffsäure 59.
Chlorelayl 518.
Chloressigsäure 166 und 614.
Chloreuxanthinsäure 323.
Chloreuxanthon 323.
Chlorferulylchlorplatin 907.
Chlorfilixsäure 302.
Chlorformylchlorid 159.
Chlorformyloxychlorid 551.
Chlorfulminan 64.
Chlorhelenin 508.
Chlorhuminsäure 425.
—, zweifach 426.
Chlorhydrindin 731.
Chlorindin 731.
Chlorisamid 731.
Chlorisamsäure 731.
Chlorisatin 730.
Chlorisatinsäure 731.
Chlorisatyd 731.
Chlorisatydsäure 731.
Chlorjodoform 159.
Chlorkohlenstoff, anderthalb 158 u. 601.
—, einfach 158.
—, halb 158.
—, zweifach 159.
Chlorkohlenwasserstoff 518.
Chlorkomensäure 138.
Chlormethyl 559.
Chlornaphtalase 530.
Chlornaphtalese 531.
Chlornaphtalinsäure 530.
Chlornaphtalin, vierfach 531.
—, zweifach 530.
Chlornaphtalise 531.
Chlornaphtaluse 531.
Chlorniceïnamid 598.
Chlorniceïnsäure 236.
Chlornicen 236.
Chlornicin 237.
Chlornitrobenzoylwasserstoff 244.
Chlorobenzol 243.
Chlorocinnose 266.
Chloroenanthol 187.
Chloroform 157.
Chloroform (Reactionen) 916.
Chlorogenin 298.
Chloromelal 631.
Chlorophenessäure 253.
Chlorophenissäure 253.
Chlorophenussäure 253.
Chlorophyll 743.
Chlorosamid 250.
Chloroxaläther 591.
Chloroxalamid 591.
Chloroxalsäure 166.
Chloroxalsäurehydrat 592.
Chloroxamethan 591.
Chloroxethase 580.
Chlorpalmitinsäure 194.
Chlorparacetyl, dreifach 519.
—, einfach 519.
Chlorphenylamin 877.
a Chlorpicramyl 245.
Chlorpikrin 735.
Chlorporrisäure 323.
Chlorpropylen 521.
Chlorrubin 298.
b Chlorspirolsäure 253.
c Chlorspirolsäure 253.
d Chlorspirolsäure 253.
a chlorspiroylige Säure 249.
Chlorspiroylimidamid 249.
a Chlorspiroylsäure 254.
b Chlorspiroylsäure 254.
Chlorstibmethylium 567.
a Chlorstilbyl 245.
Chlorstilbyl, dreifach 245.
Chlorstrychnin 834.
Chlorstyrol 264.
Chlorsulfonaphtalinsäure 530.
a Chlortolid 257.
b Chlortolid 257.
c Chlortolid 257.
d Chlortolid 257.
e Chlortolid 257.
Chlorwasserstoff-Athamantin 431.
Chlorwasserstoff-Chinon 141.
Chlorwasserstoff-Citronöl 490.
Chlorwasserstoff-Terpentinöl 487.
Chlorzimmtsäure 267.
Cholacrol 187.
Cholalsäure 657.
Cholansäure 661.
Choleïnsäure 662.
Cholepyrrhin 752.
Cholestearinsäure 219.
Cholesterin 218.
Cholesteriline 218.
Cholesterone 219.
Cholestrophan 861.
Cholinsäure 652 und 660.
Choloidansäure 659.
Choloidinsäure 659.
Cholonsäure 661.
Cholsäure 652 und 657.
Chondrin 717.
— (Reactionen) 925.
—, lösliches 718.
—, unlösliches 718.
Chondrogen 717.
Chromogene 303.
Chryjod-Amid 359.

Chryjod-Ammoniumoxyd 359.
Chryjodin 359.
Chrysammid 358.
Chrysamminsäure 358.
Chrysanilsäure 741.
Chrysanissäure 260.
Chrysatrinsäure 359.
Chrysen 539.
Chrysind-Amid 359.
Chrysindin-Ammoniumoxyd 359.
Chrysoharmin 856.
Chrysolepinsäure 733.
Chrysophansäure 341.
Chrysorhamnin 327.
Chylus 750.
Cicutin 863.
Cimmamid 265.
Cimmol 265.
Cimmylbioxychlorid 265.
Cinaeben 500.
Cinaeöl 500.
Cinaephen 500.
Cinchonetin 828.
Cinchonicin 827.
Cinchonidin 830.
Cinchonin 826.
— (Reactionen) 929.
—, ameisensaures 829.
—, amorphes 827.
—, arsensaures 828.
Cinchoninchlorwasserstoff 829.
Cinchoninchlorwasserstoff-Chlorplatin 829.
Cinchonin, chromsaures 828.
—, cyanursaures 829.
—, essigsaures 829.
—, gerbsaures 829.
—, harnsaures 829.
—, hippursaures 829.
—, kohlensaures 828.
—, oxalursaures 829.
—, phosphorsaures 828.
—, salpetersaures 828.
—, schwefelsaures, neutrales und basisch 828.
—, traubensaures 829.
—, überchlorsaures 828.
—, unterschwefligsaures 828.
—, weinsaures 829.
Cinchotin 823.
Cinchovatin 831.
Cinnamen 263.
Cinnameïn 266.
Cinnamin 263.
Cinnamol 263.
Cinnamylöl 265
Cinnamyloxyd 265.
—, salpetersaures 266.
Cinnamylwasserstoff 265.
Cinnanilid 891.
Citracartsäure 131.
Citraconanil 889.
Citraconanilsäure 889.
Citraconazophenylimid 890.
Citracondinitranil 889.
Citracondinitranilsäure 889.
Citraconimid 131.
Citraconjodanil 890.
Citraconsäure 131.
Citren 491.
Citribicsäure 131.
Citricicsäure 130.
Citridinsäure 111.
Citrobianil 888.
Citronanilid 888.
Citrobianilidsäure 888.
Citrobianilsäure 888.
Citromonanilsäure 888.
Citron-Campher 490.
Citronensäure 129.
Citronöl 490.
—, festes 490.
Citronsäure 129.
— (Reactionen) 915.
Cnicin 363.
— (Reactionen) 919.
Coccin 215.
Coccinsäure 191 und 194.
Coccinsalpetersäure 323.
Coccogninsäure 146.
Cocculin 353.
— (Reactionen) 919.
Coccylsäure 191.
Cochenille 316.
Codeïn 796.
— (Reactionen) 927.
—, amorphes 798.
Codeïnbicyanid 798.
Codeïnchlorwasserstoff 799.
Codeïnchlorwasserstoff-Chlorplatin 800.
Codeïn, chromsaures 799.
Codeïnjodwasserstoff 800.
Codeïn, oxalsaures 799.
—, phosphorsaures 799.
—, salpetersaures 799.
Codeïnschwefelcyanwasserstoff 800.
Codeïn, schwefelsaures 799.
Codeïntrijodid 798.
Codeïn, überchlorsaures 799.
Cörulinschwefelsäure 739.
Cognacöl 621.
Colchicin 842.
Colla 722.
Collagen 720.
Collodion 402.
Collodium 402.
Collodiumwolle 401.
Colocynthin 347.
Colophen 485.
Colopholsäure 446.
Colophon 446.
Colophonium 445.
Colostrum 699.
Columbin 354.
— (Reactionen) 919.
Columbosäure 147 und 354.
Coniin 863.
— (Reactionen) 932.
Coniin-Chlorquecksilber 866.
Coniinchlorwasserstoff 866.
Coniinchlorwasserstoff-Chlorplatin 866.
Coniin, salpetersaures 866.
—, schwefelsaures 866.
Contactwirkungen 30.
Convolvulin 791.
Copaivabalsam 448.
Copaiva-Harz 448.

Copaivaöl 493.
Copaivasäure 448.
Copal 452.
—, fossiler 468.
Copalin 468.
Coriaben 495.
Corianderöl 494.
Corniin 347.
Corydalin 817.
Corydalinchlorwasserstoff 817.
Cotarnin 805.
Cotarninchlorwasserstoff 806.
Cotarninchlorwasserstoff-Chlorplatin 806.
Cotarninchlorwasserstoff-Chlorquecksilber 806.
Coumarylige Säure 267.
Coumarylsäure 268.
Cremor Tartari 123.
— Tartari solubilis 125.
Crocin 324.
Crystalli Tartari 123.
Cubebencampher 493.
Cubebenöl 493.
Cubebin 433.
Cudbear 333.
Cumarin 267.
Cumen 269.
Cumidin 270.
Cumidwasserstoff 269.
Cumin 269.
Cuminamid 271.
Cuminöl 271.
Cuminol 271.
Cuminonitryl 271.
Cuminsäure 269.
Cuminyloxydhydrat 271.
Cuminylsäure 269.
Cuminylwasserstoff 271.
Cumol 269.
Curarin 839.
Curcumin 329.
Cusconin 831.
Cusparin 429.
Cyamelid 53.
Cyamelursäure 99.
Cyamelursäurehydrat 100.
Cyan 49.
— (Reactionen) 912.
Cyanäthyl 175 und 603.
Cyanäthylanilin 894.
Cyanamid 63.
Cyan-Ammonium 80.
Cyanamyl 623.
Cyananilin 879.
Cyananilinchlorwasserstoff 879.
Cyananilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 879.
Cyananilin, salpetersaures 879.
Cyanbaryum 82.
Cyanblei 95.
Cyanbutyl 184.
Cyancadmium 95.
Cyancinnamyl 265.
Cyancodeïncyanwasserstoff 798.
Cyancumidin 270.
Cyaneisen, anderthalb 88.
Cyaneisenblei 88.
Cyaneisen, einfach 83.
Cyaneisenkalium 84.
Cyaneisenkalium (Reactionen) 913.
—, rothes 89.
Cyaneisenkupfer 87.
Cyangold 96.
Cyanide 72.
— (Reactionen) 912.
Cyanjodoform 160.
Cyaniridium 96.
Cyankakodyl 566.
Cyankalium 81.
Cyankobalt 94.
Cyankupfer 95.
Cyankupfer-Oxycyansaures Kupferoxyd 59.
Cyanmangan 94.
Cyanmethyl 170 und 561.
Cyanmonobromid 65.
Cyanmonochlorid 62.
Cyanmonojodid 65.
Cyanmonoxyd 52.
Cyannatrium 82.
Cyannickel 94.
Cyanobasen 72.
Cyanogen 49.
Cyanosalze 72.
Cyanosäuren 72.
Cyanplatin 96.
Cyanpropyl 179 und 616.
Cyanquecksilber 95.
Cyanquecksilber-Oxycyansaures Quecksilberoxydul 58.
Cyansäure 52.
— (Reactionen) 912.
—, feste 60.
Cyansilber 95.
Cyansilber-Oxycyansäurehydrat 59.
Cyansilber-Oxycyansaures Kali 59.
Cyansilber-Oxycyansaures Silberoxyd 59.
Cyantitan 96.
Cyanurensäure 61.
Cyanurin 754.
Cyanursäure 60.
—, unlösliche 53.
Cyanwasserstoff 73.
Cyanwasserstoff-Ammoniak 80.
Cyanwasserstoff-Antimonchlorid 80.
Cyanwasserstoff-Cyanchlorid 80.
Cyanwasserstoff-Eisenchlorid 80.
Cyanwasserstoffsäure 73.
Cyanwasserstoff-Titanchlorid 80.
Cyanwasserstoff-Zinnchlorid 80.
Cyanzink 95.
Cyanzink-Oxycyansäurehydrat 60.
Cyanzink-Oxycyansaure Baryterde 60.
Cyanzink-Oxycyansaures Zinkoxyd 60.
Cyclamin 347.
Cymen 272.
Cymidwasserstoff 272.
Cymin 272.
Cymol 272.
Cynapin 791.
Cypressenöl 503.
Cysticoxyd 757.
Cystin 757.
Cystinoïd-Tuberkeln 760.

D.

Dadyl 487.
Dahlin 410.

Dalleiochin 824.
Damalursäure 634.
Dammara-Harz 449.
Dammaran 449.
Dammar-puti 449.
Dammarsäure 449.
Damolsäure 634.
Daphnin 347.
Darrmalz 572.
Datiscin 410.
Daturin 846.
— (Reactionen) 931.
Delphinin 215 und 847.
Delphinsäure 181.
Derosne'sches Salz 802.
Destillation, trockene, Producte derselben 513.
Dextrin 411.
— (Reactionen) 922.
Dextrinzucker 393.
Dextroracemsäure 127.
Diäthermeconsäure 594.
Diäthylallylamin 849.
Diäthylamin 606.
Diäthylamylamin 625.
Diäthylanilin 894.
Diäthylanilinäthyloxyd 894.
Diäthylanilinbromwasserstoff 894.
Diäthylanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 894.
Diäthylanilinjodäthyl 894.
Diäthylchloranilin 877.
Diäthylchlorphenylamin 877.
Diäthylconiinjodid 865.
Diäthylharnstoff 590.
Diäthylphenylamin 894.
Dialursäure 639.
Diamylamin 625.
Diamylaminbromwasserstoff 625.
Diamylanilin 894.
Diamylanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 894.
Diamylphenylamin 896.
Diastase 573 und 696.
Dibenzoylimid 247.
Dibromanilin 878.
Dibromcinchonin 830.
Dibrommelanilin 881.
Dibrommelanilinchlorwasserstoff 881.
Dibrommelanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 881.
Dibrompropylen 182.
Dibutyrylamin 863.
Dicetylanilin 895.
Dicetylanilinchlorwasserstoff 895.
Dicetylanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 895.
Dicetylphenylamin 895.
Dichloräthylamin 606.
Dichloranilin 877.
Dichloranthracin 537.
Dichlorchinon 142.
Dichlormelanilin 880.
Dichlormelanilinchlorwasserstoff 880.
Dichlormelanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 880.
Dichlornaphtalin 531.
Dichlorsanton 145.
Dichlorsulfonaphtalinsäure 531.
Dichlortannaspidsäure 301.
Dicyanmelanilin 881.
Diffuan 640.
Digitalicrin 366.
Digitalin 365.
— (Reactionen) 919.
Digitalosin 366.
Digitalsäure 146.
Dijodäthylamin 606.
Dijodmelanilin 879.
Dijodmelanilin-Chlorwasserstoff 879.
Dijodmethylamin 563.
Dilitursäure 638.
Dimethylamin 563.
Dimethylharnstoff 554.
Dinitranilin 889.
Dinitranisidin 260.
Dinitranisol 259.
Dinitroanthracin 538.
Dinitroazobenzid 234.
Dinitro-Benzophenon 237.
Dinitronaphtalin 534.
Dinitrophenetol 598.
Dinitropyren 539.
Dinitromelanilin 881.
Dinitromelanilinchlorwasserstoff 882.
Dinitromelanilinchlorwasserstoff - Chlorplatin 882.
Dioxynitroanthracin 538.
Diphenin 234.
Ditetryl 182 und 521.
Döglingsäure 209.
Dopplerit 463.
Drachenblut 441.
Dracol 259.
Draconsäure 258.
Draconyl 263.
Dracyl 255.
Dulcamarin 843.
Dulcin 376.
Dulcose 376.
Dysacryl 221.
Dyslysin 660.
Dyslyt 131.

E.

Eblanin 541.
Eichelzucker 377.
Eisenblausäure 83.
—, rothe 89.
Eisenblausaures Kali 84.
Eisencyanid 88.
Eisencyanür 83.
Eisencyanür-Cyanid 91.
Eisenmonocyanid 83.
Eisenoxyd, benzoglycolsaures 649.
—, bernsteinsaures 115.
—, essigsaures 168.
Eisenoxydul, milchsaures 136.
Eisensesquicyanid 88.
Eisenweinstein 125.
Eisessig 164.
Eiweiss 689.
Eiweisspepton 693.
Elaeopten 477.
Elaldehyd 172.

Elaidin 217.
Elaidinsäure 206.
Elaterin 435.
Elaterit 467.
Elaylgas 517.
Elaylmercaptan 520.
Elaylschwefelsäure 520 und 582.
Elaylstannäthyl 611.
Elaylstannäthyljodid 611.
Elaylstannäthyloxyd 611.
Elementaranalyse 912.
Elemi-Harz 453.
Elemiöl 493.
Ellagsäure 286.
Emetin 791.
Emulsin 696.
Entomaderm 714.
Epidermis 711.
Equisetsäure 111.
Erdharze 466.
Erdöl 466.
Erdpech, eigentliches 466.
—, elastisches 467.
Erdwachs 467.
Ericinol 300.
Ericolin 300.
Eritannsäure 299.
Erixanthin 299.
Erucasäure 209.
Erythrinsäure 334.
Erythrogen 655.
Erythroglucin 336.
Erythroleïn 334.
Erythroleïnsäure 334.
Erythrolinsäure 336.
Erythrolitmin 334.
Erythromannit 336.
Erythrophyll 746.
Erythro-Protid 681.
Erythroretin 342.
Erytrarsin 565.
Erytrische Säure 638.
Eschscholtzin 818.
Esdragonöl 262.
Essence de Mirbane 234.
Essig 164.
Essigäther 594.
Essigsäure 160.
— (Reactionen) 916.
Essigmutter 166.
Essigschwefelsäure 166.
Euchron 109.
Euchronsäure 109.
Eugenin 274.
Eugeninsäure 273.
Eulyt 131.
Eupatorin 791.
Euphorbiasäure 146.
Euphorbiin 791.
Euphorbium 451.
Euphorbium-Harz 451.
Eupion 527.
Euxanthin 322.
Euxanthinsäure 322.
Euxanthon 323.
Everninsäure 339.
Evernsäure 338.

F.

Fabin 870.
Fabinchlorwasserstoff-Chlorplatin 870.
Färberei 307.
Fagin 791.
Farbstoffe, stickstofffreie 302.
—, stickstoffhaltige 723.
Farbstoffsäuren (Reactionen) 919.
Faserstoff, thierischer 703.
Fäulniss 34.
Federharz 469.
Federn 712.
Fellansäure 659.
Fellinsäure 659.
Fellonsäure 666.
Fenchelöl 262.
Fermentole 513.
Fernambuckholz 320.
Ferridcyanmetalle 79.
Ferridcyanwasserstoffsäure 89.
Ferrocyanmetalle 79.
Ferrocyanwasserstoffsäure 83.
Ferro-Kali, tartarium 125.
Ferulyl 907.
Fette, feste 212.
Fettsäure 206.
Fettsäureamid 517.
Fibrin 703.
— (Reactionen) 925.
Fibroïn 712.
Fichtelit 463.
Filicin 302.
Filimelisinsäure 302.
Filimelisinschwefelsäure 302.
Filipelosinsäure 302.
Filixolin 207.
Filixolinsäure 208.
Filixsäure 302.
Filosmylsäure 207.
Fischbein 711.
Fischleim 453.
Flaveanwasserstoff 71.
Flavequisetin 111.
Flavin 237.
Flavindin 733.
Flavinschwefelsäure 741.
Flechtenfarbstoffe 329.
Flechtensäuren 329.
Fleisch 706.
Fleischextract 761.
Fleischfibrin 706.
Fleischflüssigkeit 761.
Fleischleim 453.
Fleischsäure 668.
Fleischzucker 379.
Fluavil 475.
Fluoräthyl 600.
Fluorkakodyl 565.
Fluormethyl 559.
Fluosilicanilid 892.
Formal 579.
Formanilid 886.
Formomethylal 570.
Formylbromid 159.
Formylchlorid 157.
Formyljodid 159.
Formyloxychlorid 551.

Formylsäure 155.
Formylsuperchlorid 157.
Fruchtzucker 392.
— (Reactionen) 921.
Fucusamid 512.
Fucusin 512.
Fucusol 512.
Fulminansäure 55.
Fulvinschwefelsäure 741.
Fumarin 818.
Fumarsäure 110.
— (Reactionen) 914.
Fungin 397.
Furfurin 512.
Furfurol 811.
Furfurolamid 512.

G.

Gährungserreger 32.
Gährungserscheinungen 31.
Gährungsfähige Körper 32.
Gährungsproducte 32.
Gährungstheorien 35.
Galbanum 444.
Galgaben 497.
Galgantöl 497.
Galipot 446.
Galitannsäure 299.
Galläpfel 283.
Galläpfelgerbsäure 283.
Galläpfelgerbstoff 283.
Galle 652.
—, gereinigte 653.
—, krystallisirte 656.
Gallenasparagin 663.
Gallenbraun 752.
Gallenfarbstoff 752.
Gallenfett 218.
Gallengelb 753.
Gallengrün 753.
Gallenproben 924.
Gallensäure 654.
Gallenstoff 653.
Gallentheorien 653.
Gallenzucker 653.
Gallerte, thierische 717.
Gallertsubstanzen 416.
Gallussäure 285.
Gambir 290.
Gamma-Chinin 823.
Garancin 312.
Gaultheriasäure 557.
Gaultherilen 557.
Gehirnfett 217.
Geinsäure 426.
Gelbbeeren, chinesische 315.
Gentianin 325.
Gentianinsäure 325.
Geocerinsäure 465.
Geomyricin 464.
Georetinsäure 464.
Gerbsäure 283.
Gerbsäure-Leim 288.
Gerbsäuren (Reactionen) 919.
—, Reihe derselben 275.
Gerbstoffe 275.
Gerstenzucker 384.
Geruchstoffe 476.
Geruchstoffe (Reactionen) 923.
Geschmackstoffe 344.
Gewebe, chondringebendes 716.
—, elastisches 715.
—, leimgebendes 720.
Gewebsbestandtheile 707.
Githagin 367.
Glaucin 818.
Glaucopikrin 818.
Gliadin 702.
Globulin 694.
Glonoin 373.
Glucinsäure 391.
Glucose 387.
Gluten 702.
Glutin 722.
Glycerin 371.
— (Reactionen) 920.
Glycerinphosphorsäure 373.
Glycerinschwefelsäure 373.
Glycin 646.
Glycocholsäure 652.
Glycocoll 646.
— (Reactionen) 924.
Glycocoll-Bleioxyd 647.
Glycocoll-Cadmiumoxyd 648.
Glycocollchlorwasserstoff 647.
Glycocoll-Kupferoxyd 647.
Glycocoll-Quecksilberoxyd 648.
Glycocoll, salpetersaures 647.
Glycocoll-Silberoxyd 648.
Glycocoll-Zinkoxyd 648.
Glycolsäure 647.
Glycyloxyd 212.
—, buttersaures 215.
—, elaidinsaures 217.
—, essigsaures 215.
—, laurostearinsaures 215.
—, margarinsaures 216.
—, myristicinsaures 215.
—, oleinsaures 217.
—, olinsaures 217.
—, palmitinsaures 215.
—, ricinölsaures 217.
—, stearinsaures 216.
—, stearophansaures 216.
—, stillistearinsaures 216.
—, valeriansaures 215.
Glycyrrhizin 370.
— (Reactionen) 920.
—, schwefelsaures 371.
Glykokoll 646.
Gomartöl 496.
Grasöl 493.
Gratiolacrin 367.
Gratiolin 366.
Gratiosolin 367.
Grubengas 516.
Grünige Säure 294.
Grünsäure 294.
Grünspahn 169.
Guajacen 275.
Guajac-Harz 275 und 443.
Guajacol 275.
Guajacsäure 275.
Guanin 787.
Guaninchlorwasserstoff 788.
Guanin-Natron 788.

Guano 787.
Guansäure 789.
Guaranin 858.
Gummi 412.
— (Reactionen) 922.
—, elasticum 469.
—, gelbes 442.
Gummigutt 442.
Gummilack 442.
Gummischleim 413.
Gutta-Percha 473.
Guyaquillit 468.
Gyrophorsäure 339.

H.

Haare 712.
Hämaphäin 748.
Hämateïn 321.
Hämateïn-Ammoniak 321.
Hämatin 746.
Hämatinsalpetersäure 735.
Hämatochlorin 748.
Hämatoglobulin 747.
Hämatoïdin 748.
Hämatokrystallin 748.
Hämatomelanin 748.
Hämatosin 746.
Hämatoxylin 320.
Hamathionsäure 323.
Harmala 856.
Harmalin 855.
Harmalinchlorwasserstoff 857.
Harmalinchlorwasserstoff-Chlorplatin 857.
Harmalincyaneisenwasserstoff 857.
Harmalincyanwasserstoff 857.
Harmalin, chromsaures 857.
Harmalinjodwasserstoff 857.
Harmalin, oxalsaures 857.
—, salpetersaures 857.
Harmalinschwefelcyanwasserstoff 857.
Harmalin, schwefelsaures 857.
Harmalinschwefelwasserstoff 857.
Harmin 858.
Harminchlorwasserstoff 858.
Harminchlorwasserstoff-Chlorplatin 858.
Harn 633.
Harnbenzoësäure 644.
Harnfarbstoff 753.
Harnige Säure 760.
Harnoxyd 760.
Harnroth 754.
Harnsäure 633.
— (Reactionen) 923.
—, schwefelsaure 644.
Harnstoff 781.
— (Reactionen) 926.
Harnstoff-Chlornatrium 787.
Harnstoffchlorwasserstoff 786.
Harnstoffe, zusammengesetzte 767.
Harnstoff, oxalsaurer 786.
Harnstoff-Quecksilberoxyd 786.
Harnstoff-Salmiak 787.
Harnstoff-salpetersaure Kalkerde 787.
Harnstoff, salpetersaurer 785.
Harnstoff-Silberoxyd 787.
Harnstoff-Sublimat 787.
Harnzucker 389.
Hartharze 439.
Hartin 464.
Hartit 464.
Harze 437.
— (Reactionen) 923.
—, fossile 461.
—, gewöhnliche 440.
Harzgas 515.
Harzöl 528.
Harztheeröl 528.
Harz, weisses 445.
Hatchetin 468.
Hausenblase 722.
Hederin 791.
Helenen 508.
Helenin 410 und 507.
Helicin 350.
Helicoïdin 349.
Helleborin 848.
Hemidesminsäure 146.
Hemipinsäure 808.
Herapathit 824.
Hesperidin 429.
Hevéen 472.
Hexachlorhydroxylon 525.
—, violettes 526.
Hexachlorxylon 525.
Hidantoinsäure 642.
Hidrotinsäure 652.
Highgateharz 468.
Hipparaffin 649.
Hippursäure 644.
— (Reactionen) 924.
—, amorphe 651.
Hoffmann'sche Tropfen 579.
Holzfaser 397.
Holzgas 515.
Holzgeist 547.
Holzgeist-Baryt 570.
Holzgeist-Chlorcalcium 570.
Holzgeistöl 571.
Holzgeist, Substitutionsproducte 569.
Holzschwefelsäure 403.
Holzzucker 389.
Homolactinsäure 647.
Homologen-Theorie 20.
Honigsteinsäure 108.
Honigzucker 389.
Horn 711.
Horngewebe 709.
Hornsubstanz 710.
Humboldtin 465.
Humin 423.
Huminsäure 425.
Humopinsäure 804.
Humuskörper 419.
— (Reactionen) 923.
Hydrindin 732.
Hydrindinkali 732.
Hydroaloëtinsäure 359.
Hydrobenzamid 246.
Hydrocarbonprocess 515.
Hydrochinon, farbloses 141.
—, grünes 141.
Hydrochlorcamphore 483.
Hydrocinnamid 266.
Hydrocyanharmalin 857.
Hydrocyansäure 73.

Hydromargarinsäure 200.
Hydromargaritinsäure 200.
Hydrooleinsäure 207.
Hydurilsäure 641.
Hyocholalsäure 667.
Hyocholeïnsäure 667.
Hyocholinsäure 665.
Hyodyslysin 667.
Hyoglycocholsäure 665.
Hyoscyamin 863.
Hyotaurocholsäure 667.
Hypoxanthin 758.

J.

Jalappa-Harz 458.
Jamaicin 791.
Japonsäure 291.
Jaune indien 322.
Idrialin 468.
Idryl 468.
Jervin 840.
Igasurin 839.
Ilicin 347.
Imabenzil 241.
Imachlorisaten 731.
Imachlorisatin 731.
Imasatin 731.
Imasetin 732.
Imidbasen 768.
Imperatoben 494.
Imperatoriaöl 494.
Imperatorin 429.
Indelibrom 732.
Indig 721.
Indigbitter 733.
Indigblau 725.
—, lösliches 739.
Indigblauschwefelsäure 739.
Indigblauunterschwefelsäure 741.
Indigbraun 727.
Indigcomposition 727.
Indiggrün 727.
Indigharz 726.
Indigin 729.
Indiginsäure 729.
Indigkarmin 740.
Indigleim 727.
Indigo 725.
—, präcipitirter 740.
Indigotin 725.
Indigproben 726.
Indigpurpur 738.
Indigroth 726.
Indigsäure 253.
Indigweiss 729.
Indin 732.
Indinoxydul 725.
Indyd 732.
Ingweben 496.
Ingweröl 496.
Inosinsäure 668.
Inosit 379.
— (Reactionen) 921.
Inulin 410.
— (Reactionen) 922.
Jodätherin 520.
Jodäthyl 602.
Jodäthyl-Arsentriäthyl 609.
Jodamyl 622.
Jodanilin 878.
Jodanilinchlorwasserstoff 878.
Jodanilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 878.
Jodanilin, oxalsaures 878.
—, salpetersaures 878.
—, schwefelsaures 878.
Jodbenzoyl 243.
Jodbrucin 838.
Jodcethyl 629.
Jodchinin, schwefelsaures 824.
Jodcyan 65.
Jodelayl 520.
Jodkakodyl 565.
Jodkohlenwasserstoff 520.
Jodmethyl 560.
Jodoform 159.
Jod-Quecksilbermethyl 568.
Jodstärke 407.
Jod-Stibmethylium 567.
Jodstrychnin 835.
Ipecacuanhasäure 298.
Ipomsäure 460.
Irin 509.
Isäthionsäure 582.
Isamamid 732.
Isamsäure 732.
Isaten 733.
Isatilin 732.
Isatimid 731.
Isatin 730.
Isatin-Kali 733.
Isatinsäure 733.
Isatyd 732.
Isomethionsäure 552.
Isotartridsäure 121.
Isoweinsäure 121.
Itaconanilid 888.
Itaconanilidsäure 888.
Itaconanilsäure 888.
Itaconsäure 130.
Juglandin 348.
Iva-Bitter 502.
Ixolyt 465.

K.

Kämpherin 434.
Käse 699.
Käseoxyd 677.
Käsestoff 698.
Kaffeegerbsäure 293.
Kaffeegerbstoff 293.
Kaffeesäure 294.
Kakodyl 564.
Kakodylbichlorid, kakodylsaures 566.
Kakodylmonochlorid 565.
Kakodylmonochloridhydrat 565.
Kakodyloxyd 565.
Kakodyloxyd-Chlorquecksilber 565.
Kakodylsäure 566.
Kakodyltrichlorid 566.
Kakodyltrioxyd 566.
Kakodyltrisulfid 566.
Kakothelin 838.
Kali aceticum 167.
Kali-Ammoniak, weinsaures 125.

Kali, ätherkohlensaures 588.
—, ätheroxalsaures 591.
—, ätherschwefelsaures 582.
—, äthersulfokohlensaures 589.
—, allophansaures 53.
—, amylätherschwefelsaures 619.
—, amylsulfokohlensaures 620.
Kali-Antimonoxyd, weinsaures 123.
Kali, benzoësaures 230.
—, bernsteinsaures 115.
—, bibromisatinsaures 738.
—, bichlorisatinsaures 737.
—, bichlorisatydsaures 737.
—, binitrospiroylsaures 557.
—, capronsaures 185.
—, cetyloxydschwefelsaures 628.
—, chlorisatinsaures 731.
—, chlorisatinschwefligsaures 731.
—, cholalsaures 658.
—, cörulinschwefelsaures 740.
—, cyansaures 54.
Kali-Eisenoxydoxydul, weinsaures 125.
Kali, essigsaures 167.
—, evernsaures 338.
—, glycocholsaures 662.
—, harnsaures, neutrales und saures 643.
—, hemipinsaures 808.
—, hippursaures 650.
—, indinsaures 732.
—, inosinsaures 669.
—, isatinsaures 733.
—, isatinschwefligsaures 733.
—, methyloxyd-sulfokohlensaures 553.
—, methylxanthogensaures 553.
—, narcotinsaures 810.
Kali-Natron, weinsaures 126.
— —, weinsaures-borsaures 125.
Kali, nigrinsaures 591.
—, nitrocholsaures 187.
—, önanthylsaures 186.
—, oxalsaures 106.
—, oxypikrinsaures 736.
—, phenylsaures 253.
—, pikrinsaures 734.
—, purpurschwefelsaures 739.
—, silberknallsaures 59.
—, sinapinsaures 898.
—, stickoxyd-pelargonsaures 190.
Kaliumeisencyanid 89.
Kaliumeisencyanür 84.
Kaliumeisensesquicyanid 89.
Kaliummonocyanid 81.
Kali, uroxansaures 641.
—, weinsaures 123.
—, xanthamylsaures 620.
—, xanthogensaures 589.
—, xylitsaures 571.
Kalizuckersäure 391.
Kalk, amylätherschwefelsaurer 619.
—, baldriansaurer 183.
—, buttersaurer 178.
Kalkerde, aconitsaure 112.
—, benzoësaure 237.
—, benzoglycolsaure 649.
—, bernsteinsaure 115.
—, cholalsaure 658.
—, essigsaure 167.
—, fumarsaure 111.
Kalkerde, harnsaure, neutrale und saure 643.
—, hippursaure 650.
—, milchsaure 136.
—, morinsaure 297.
—, oxalsaure 107.
—, santoninsaure 146.
Kalk, weinsaurer 126.
Kapnomor 526.
Kartoffelfuselöl 617.
Kartoffelkrankheit 398.
Katalyse 30.
Katalytische Kraft 30.
Kautschen 472.
Kautschin 472.
Kautschuck 469.
Kautschuck-Körper 469.
Kautschuck, vulkanisirtes 472.
Keratin 710.
Kermesbeeren 316.
Kernseifen 222.
Kerntheorie 16.
Ketone 152.
Kinogerbsäure 288.
Kinosäure 289.
Kirschgummi 413.
Kirschlorbeerwasser 77.
Klauen 711.
Kleber 702.
Kleesäure 104.
Kleister 405.
Knallkupfer 59.
Knallpräparate 54.
Knallquecksilber 58.
Knallsäure 55.
Knallsilber 59.
Knallzink 60.
Knoblauchöl 904.
Knochengallerte 723.
Knochenknorpel 720.
Knochenleim 722.
Knochenöl 721.
Knorpelleim 717.
Kobaltblausäure 94.
Kobaltcyankalium 94.
Kobaltoxydul, hippursaures 650.
Kobaltsesquicyanid 94.
Könlit 465.
Kohlehydrate 395.
Kohlenbenzoësäure 266.
Kohlenstickstoffsäure 733.
Kokkinonsäure 323.
Komenaminsäure 139.
Komensäure 138.
Korksäure 200.
Korksubstanz 403.
Korkwachs 225.
Kramersäure 146.
Krapp 308.
Krappfarbstoffsäuren 308.
Krappzucker 314.
Kreatin 761.
Kreatinin 763.
Kreatininchlorwasserstoff 763.
Kreatinin-Chlorzink 763.
Kreatinin, schwefelsaures 763.
Kreosot 523.
— (Reactionen) 923.

Kreosot-Bleioxyd 526.
Kreosot-Wasser 524.
Kreuzkümmelöl 271.
Krokonsäure 109.
Krümelzucker 388.
Krystalban 475.
Krystallin 694 und 873.
Kümmelöl 495.
Kümmelöl, römisches 271.
Küpen 727.
Kuhbaum-Harz 451.
Kupfereisensesquicyanid 91.
Kupferoxyd, benzoësaures 237.
—, essigsaures 169.
—, hippursaures 650.
—, inosinsaures 668.
—, itaconanilsaures 888.
—, kupferknallsaures 59.
—, spiroyligsaures 250.
—, sulfanilidsaures 875.
Kyanäthin 604.
Kyanöl 873.
Kyanurensäure 651.

L.

Lab 699.
Lackmus 333.
Lackmuspapier 334.
Lackmustinctur 334.
Lacmus 333.
Lactamid 135.
Lactid 135.
Lactin 380.
Lacton 135.
Lactucasäure 112.
Lactucin 347.
Lactucon 435.
Lactylsäure 132.
Ladanum 454.
Lärchenterpentin 447.
Lampensäure 173.
Lantanursäure 642.
Lattigfett 436.
Laurin 436.
Laurineencampher 504.
Laurostearin 215.
Laurostearinsäure 192.
Laurostearon 192.
Lavendelöl 499.
Lecithin 694.
Ledersubstanz 288.
Leditannsäure 299.
Ledixanthin 299.
Legumin 701.
Leichengrün 748.
Leim 722.
— (Reactionen) 925.
Leimsüss 646.
Leimzucker 646.
Leucensulfid 70.
Leuchtgas 517.
Leucin 677.
Leucinchlorwasserstoff 678.
Leucindigin 729.
Leucinsalpetersäure 678.
Leucinsäure 678.
Leucotursäure 640.
Leukoharmin 856.
Leukol 823.
Leukolin 823.
Leukopetrin 464.
Levoracemsäure 127.
Lichenin 397 und 408.
Lichensäure 110.
Lichenstearinsäure 343.
Lichulminsäure 342.
Lienin 758.
Lignin 397.
Lilacin 347.
Limonin 364.
— (Reactionen) 919.
Linin 347.
Limmette-Oel 491.
Limmettsäure 491.
Lipinsäure 201.
Lipyloxyd 212.
Liquor allantoidis 641.
—, anodynus Hoffmanni 579.
—, ferri acetici 168.
Lithensäure 633.
Lithofellinsäure 219.
Lizarinsäure 312.
Lobeliin 791.
Loliin 791.
Lophin 246.
Luftmalz 572.
Lumpenzucker 389.
Lupulin 347.
Luteolin 329.
Lutidin 872.
Lymphe 750.

M.

Macisöl 502.
Madiasäure 195.
Mafursäure 111.
— (Reactionen) 914.
Magensaft 695.
Magnesia, harnsaure 643.
—, hippursaure 650.
Majorancampher 498.
Majoranöl 498.
Maischprocess 572.
Maldacon 450.
Maleamid 117.
Maleaminsäure 118.
Maleinsäure 111.
Malz 572.
Mandelsäure 244.
Manna 373.
Mannazucker 373.
Mannit 373.
— (Reactionen) 920.
Mannitschwefelsäure 376.
Margaramid 202.
Margarin 216.
Margarinsäure 195.
Margarinschwefelsäure 200.
Margarylige Säure 198.
Margaron 200.
Masopin 455.
Mastich 449.
Masticin 450.
Mastix 449.

Matricariaöl 501.
Maynas-Harz 455.
Mecca-Balsam 458.
Mechloïnsäure 510.
Meconäthermeconsäure 594.
Meconsäure 138.
— (Reactionen) 916.
Medullin 397.
Mekoncampher 509.
Mekonin 509.
Melaïn 748.
Melam 100.
Melamin 70 und 101
Melampyrin 429.
Melanilin 880.
Melanilinbromwasserstoff 880.
Melanilinchlorwasserstoff 880.
Melanilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 880.
Melanilinjodwasserstoff 880.
Melanilin, oxalsaures 880.
—, salpetersaures 880.
—, schwefelsaures 880.
Melanilin-Silberoxyd, salpetersaures 880.
Melanin 748.
Melanisinsäure 261.
Melanoximid 881.
Melansäure 141.
Melassinsäure 391.
Melen 225.
Melensulfid 70.
Melissin 224 und 631.
Melissinsäure 204.
Melissylalkohol 631.
Melissyloxydhydrat 631.
Melissyloxyd, palmitinsaures 631.
Mellam 100.
Mellan 97.
Mellanblei 100.
Mellangallussäure 286.
Mellankalium 98.
Mellankupfer 100.
Mellansäure 249.
Mellansilber 100.
Mellanurensäure 784.
Mellanwasserstoff 99.
Mellon 97.
Mellonkalium 98.
Mellithsäure 108.
Melon 97.
Menispermin 852.
Menthen 497.
Menthencampher 497.
Menyanthin 347.
Mercaptan 603.
Mercaptan-Blei 603.
Mercaptan-Kalium 603.
Mercaptan-Quecksilber 603.
Meroxydische Mineralstoffe 672.
Mesaconsäure 131.
Mesit 571.
Mesiten 571.
Mesitöl 165.
Mesitylid-Aldehyd 165.
Mesityl-Chloral 165.
Mesitylchlorid 165.
Mesitylen 165.
Mesityloxyd 165.
Mesoxalsäure 108 und 640.
Metacetamid 595.
Metaceten 521.
Metaceton, ächtes 175.
Metacetonsäure 174.
Metacetylharnstoff 554.
Metachlorcyan 64.
Metacinnamein 266.
Metafurfurol 512.
Metalbumin 693.
Metaldehyd 172.
Metallamide 776.
Metallammoniakke 776.
Metallbasen 775.
Metallimide 777.
Metallradicale 546.
—, gepaarte 775.
Metamargarinsäure 200.
Metamylen 626.
Metaoleïnsäure 207.
Metapektin 418.
Metapektinsäure 419.
Metaschleimsäure 382.
Metastyrol 263.
Metaweinsäure 121.
Methionsäure 583.
Methol 571.
Methplumbäthyl 612.
Methplumbäthyloxyd 612.
Methstannäthyl 611.
Methstannäthyljodid 611.
Methstannäthyloxyd 611.
Methyl 550.
Methyläther 550.
Methyläthyläther 600.
Methyläthylamylamin 626.
Methyläthylanilin 894.
Methyläthylharnstoff 590.
Methyläthyloxyd 600.
Methyläthylphenylamin 894.
Methylal 570.
Methylalkohol 547.
Methylamin 562.
Methylaminbromwasserstoff 563.
Methylaminchlorwasserstoff 563.
Methylaminjodwasserstoff 563.
Methylamin, kohlensaures 563.
—, oxalsaures 563.
—, salpetersaures 563.
—, schwefelsaures 563.
Methylamyläther 622.
Methylamylanilin 894.
Methylamylanilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 895.
Methylamylphenylamin 895.
Methylanilin 893.
Methylanilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 893.
Methylanilin, oxalsaures 893.
Methylbichlorchlorid 559.
Methylbichloroxyd 551.
Methylbichloroxyd, ameisensaures 555.
—, bichloracetylsaures 556.
—, essigsaures 556.
Methylbichlorsulfid 560.
Methylbichlorunterschwefelsäure 561.
Methylbisulfochlorchlorid 559.
Methyldibutyrylamin 864.
Methylchlorchlorid 559.

Methylchloroxyd 551.
—, ameisensaures 554.
Methylconiin 863.
Methylconiinjodäthyl 863.
Methylengas 559.
Methylenschwefelsäure 552.
Methylenstannäthyl 611.
Methylharnstoff 553.
Methylmercaptan 561.
Methyl mit Wasserstoff 562.
Methylmorphinjodwasserstoff 794.
Methylnarcotin 802.
Methylodiäthylamylammoniumjodid 625.
Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat 626.
Methylotriäthylammonium 607.
Methylotriäthylammoniumjodid 607.
Methyloxamid 563.
Methyloxaminsäure 563.
Methyloxyd 550.
—, ameisensaures 555.
—, anissaures 558.
—, baldriansaures 556.
—, benzoësaures 556.
—, bernsteinsaures 554.
—, borsaures 552.
—, buttersaures 556.
Methyloxydcamphersäure 558.
Methyloxyd, capronsaures 556.
—, caprylsaures 556.
—, chlorformylsaures 551.
—, chlorspiroylsaures 558.
—, citronsaures 555.
—, cyansaures 553.
—, cyanurensaures 553.
—, essigsaures 555.
Methyloxydhydrat 547.
Methyloxyd-Kali 559.
Methyloxyd, korksaures 558.
—, margarinsaures 556.
—, nitrospiroylsaures 558.
—, oleinsaures 556.
—, oxalsaures 554.
—, oxaminsaures 554.
—, oxychlorkohlensaures 552.
—, salpetersaures 552.
Methyloxydsalze 551.
Methyloxyd, schleimsaures 559.
Methyloxydschwefelsäure 552.
Methyloxyd, schwefelsaures, neutrales 551.
—, spiroylsaures 557.
—, sulfokohlensaures 553.
Methyloxydtraubensäure 555.
Methyloxydweinsäure 555.
Methyloxyd, xanthamylsaures 620.
Methylphenylamin 893.
Methylphosphamin 564.
Methylpiperidin 849.
Methylpiperidinharnstoff 850.
Methylradicale 561.
Methylspiroylsäure 557.
Methylsulfocyan 561.
Methyltrichlorchlorid 559.
Methyltrichlorid, formylchlorsaures 555.
Methyltrichloroxyd 551.
—, bichloracetylsaures 556.
Methyltrichloroxyd, oxalsaures 554.
Methyltrichloroxyd, essigsaures 556.
Methyltrichlorsulfid 560.
Methyltrichlorunterschwefelsäure 561.
Methylunterschwefelsäure 560.
Methylwasserstoff 516.
Metoluidin 256.
Milch 698.
—, abgerahmte 699.
Milchsaft 750.
Milchsäure 132.
— (Reactionen) 915.
Milchzucker 380.
— (Reactionen) 921.
Milzflüssigkeit 758.
Mistelleim 475.
Modersubstanz 463.
Molken, saure 699.
—, süsse 381 und 699.
Monardcampher 498.
Monardöl 498.
Monochlorsalicin 350.
Monochlorsaligenin 350.
Monochlornaphtalin 530.
Moosstärke 408.
Morin 297 und 329.
Morindin 314.
Morindon 314.
Moringasäure 203.
Moringerbsäure 295.
Moringerbstoff 295.
Morinsäure 297.
Morphetin 794.
Morphin 792.
— (Reactionen) 926.
—, arsensaures 795.
Morphinchlorwasserstoff 795.
Morphinchlorwasserstoff-Chlorplatin 796.
Morphinchlorwasserstoff - Chlorquecksilber 796.
Morphin, cyanursaures 795.
—, essigsaures 795.
Morphinfluorwasserstoff 796.
Morphin, harnsaures 795.
—, hippursaures 795.
Morphinjodwasserstoff 796.
Morphin, phosphorsaures 795.
—, salpetersaures 795.
—, schwefelsaures, neutrales und saures 795.
—, überchlorsaures 795.
—, weinsaures, neutrales u. saures 795.
Morphium 792.
Moschus, künstlicher 462.
Mucin 695.
Murexan 637.
Murexid 637.
Murexoïn 860.
Muscatblüthcampher 502.
Muscatblumenöl 502.
Muskelfasern, animalische 706.
—, glatte 706.
—, organische 706.
—, quergestreifte 706.
Muskelfibrin 706.
Muskeln 706.
Mykomelinsäure 639.
Myricawachs 226.
Myricin 224.

Myristicin 215 und 502.
Myristicinsäure 192.
Myristinsäure 194.
Myriston 192.
Myronsäure 900.
Myrosin 696.
Myrosinsäure 900.
Myroxocarpin 456.
Myroxylsäure 266.
Myrrhe 455.

N.

Nägel 711.
Naphta 466.
Naphtalidam 532.
Naphtalidam-Carbamid 533.
Naphtalidin 532.
Naphtalin 529.
Naphtalinbichlorid 530.
Naphtalinsäure 535.
Naphtalintetrachlorid 531.
Naphtalinunterschwefelsäure 536.
Naphtamein 533.
Naphtein 467.
Naphten 467.
Naphthalin 529.
Naphtionsäure 533.
Naphtinunterschwefelsäure 537.
Naphtol 467.
Narceïn 810.
— (Reactionen) 928.
Narceïnchlorwasserstoff 812.
Narceïnchlorwasserstoff-Chlorplatin 812.
Narceïn, salpetersaures 811.
—, schwefelsaures 811.
Narcogenin 806.
Narcotein 809.
Narcotin 802.
—, (Reactionen) 928.
Narcotinchlorwasserstoff 810.
Narcotinchlorwasserstoff-Chlorplatin 810.
Narcotinchlorwasserstoff - Chlorquecksilber 802.
Narcotin, essigsaures 810.
—, schwefelsaures 810.
Natron, benzoglycolsaures 649.
—, choleïnsaures 654.
—, essigsaures 167.
—, glycocholsaures 662.
—, harnsaures, neutrales u. saures 643.
—, hyocholinsaures 666.
—, inosinsaures 669.
—, pikrinsaures 734.
—, santonsaures 145.
—, sinapinsaures 898.
—, sulfanilidsaures 875.
—, taurocholsaures 665.
—, weinsaures 126.
Natronweinstein 126.
Nelkencampher 274.
Nelkenöl 273.
Nelkensäure 273.
Neossin 713.
Neroliöl 491.
Neutralstoffe 393.
—, harzige 427.
Neutralstoffe, in Zucker überführbare 394.
—, stickstoffhaltige 754.
Nicotin 867.
— (Reactionen) 932.
Nicotinchlorwasserstoff 869.
Nicotinchlorwasserstoff-Chlorplatin 869.
Nicotinjodwasserstoff-Jodquecksilber 869.
Nicotin, oxalsaures 869.
—, phosphorsaures 869.
Nicotinquecksilberchlorid 869.
Nicotinquecksilberchlorid - Cyanquecksilber 869.
Nicotin, schwefelsaures 869.
Nigrinsäure 591.
Nitracrol 187.
Nitranilin 881.
Nitranilinchlorwasserstoff 882.
Nitranilinchlorwasserstoff-Chlorplatin 882.
Nitranilin, oxalsaures 882.
Nitranisid 261.
Nitranisidin 259.
Nitranisol 259.
a Nitranissäure 260.
b Nitranissäure 260.
Nitrilbasen. 768.
Nitrindin 732.
Nitroangelicasäure 182.
Nitroanilin 234.
Nitroamylum 400.
Nitroazobenzid 234.
Nitroazooxybenzid 234.
Nitrobenzamid 235.
Nitrobenzanisidid 259.
Nitrobenzid 234.
Nitrobenzoësäure 235.
Nitrobenzoyloxychlorid 235.
Nitrobenzoylwasserstoff 244.
Nitrobuttersäure 182.
Nitrocastorinsäure 219.
Nitrochlorniceïnsäure 236.
Nitrochlornicen 236.
Nitrocellulose 400.
Nitrocinnamin 264.
Nitrococcussäure 318.
Nitrocodeïn 798.
Nitrocoumarylige Säure 268.
Nitrocumid 270.
Nitrocumidin 270.
Nitrocuminsäure 270.
Nitro-Erythromannit 337.
Nitroeuxanthinsäure 323.
Nitrogentianin 326.
Nitroharmalidin 856.
Nitroharmalidinchlorwasserstoff 856.
Nitroharmalidinchlorwasserstoff-Chlorplatin 857.
Nitroharmalidin, schwefelsaures 856.
Nitrohippursäure 648.
Nitrohydurilsäure 641.
Nitrolophin 246.
Nitromannit 375.
Nitromekoninsäure 510.
Nitromesidin 165.
Nitrometacetonsäure 179.
Nitrometastyrol 264.
Nitromilchzucker 382.
Nitronaphtal 535.
Nitronaphtalase 532.

Nitronaphtaleïse 534.
Nitronaphtaleïsinsäure 534.
Nitronaphtalese 534.
Nitronaphtalesinsäure 534.
Nitronaphtalin 532.
Nitronaphtalinsäure 535.
Nitronaphtalise 534.
Nitronaphtalisinsäure 534.
Nitrooxychloranissäure 260.
Nitroparanicen 236.
Nitropeucedanin 430.
Nitropeucedaninamid 430.
Nitrophenessäure 253.
Nitrophenetidin 598.
Nitrophenetol 598.
Nitrophenissäure 733.
Nitrophenol 883.
Nitrophloretin 327.
Nitrophtalsäure 535.
Nitropopulinsäure 352.
Nitroprussid 86.
Nitroprussidmetalle 86.
Nitroprussidnatrium 887.
Nitroquercit 378.
Nitrosinapylharz 902.
Nitrosinapylsäure 902.
Nitrospirol 883.
Nitrospiroylamidsäure 558.
Nitrospiroylige Säure 249.
Nitrospiroylsäure 253.
b Nitrospiroylsäure 253.
Nitrostärke 407.
Nitrostilbyl 245.
Nitrostyrol 264.
Nitrosulfbenzoylwasserstoff 244.
Nitrosulfonaphtalinsäure 532.
Nitrotheïn 861.
Nitrothionessal 245.
a Nitrotolid 256.
b Nitrotolid 256.
Nitrotolinsäure 256.
Nitrotoluylsäure 257.
Nitrotyrosin 680.
Nitrotyrosinchlorwasserstoff 680.
Nitrotyrosin, salpetersaures 680.
Nitrovaleriansäure 182.
Nitroxylol 774.
Nitrozimmtsäure 264.
Nitrozucker 386.

O.

Oberhaut 711.
Ocoteahydrat 503.
Ocoteaöl 503.
Oelbaumharz 453.
Oelbildendes Gas 517.
Oele, ätherische 476.
—, fette 212.
Oelsäure 205.
Oelsüss 371.
Oenaldehyd 187.
Oenaldehyd-Ammoniak 187.
Oenaldehyd-Ammoniak, schwefligsaures 187.
Oenanthäther 189 und 596.
Oenanthol 187.
Oenanthsäure 188.
Oenanthyloxydhydrat 187.
Oenanthylsäure 186.
Oenanthylwasserstoff 187.
Oenoyl 186.
Oenylalkohol 165.
Oleïn 207 und 217.
Oleinsäure 205.
— (Reactionen) 917.
—, oxydirte 206.
Oleinschwefelsäure 207.
Oleophosphorsäure 218.
Oleum animale Dippelii 721.
Oleum de Cedro 490.
Oleum Neroli 491.
Oleum vini 584.
Olibanum 451.
Olibanuöl 493.
Olidinsäure 194.
Olin 217.
Olinsäure 211.
Olivil 351 und 363.
— (Reactionen) 919.
Omichmyloxyd 633.
Opiammon 808.
Opian 802.
Opianin 812.
— (Reactionen) 928.
Opianinchlorwasserstoff-Chlorplatin 813.
Opiansäure 807.
Opianschweflige Säure 808.
Opianyl 806.
Opin 813.
Opium 791.
Opiumbasen 791.
Opiumprobe 928.
Opoponax 444.
Orceïn 335.
Orceïnsäure 335.
Orcin 335.
Orellin 329.
Oreoselon 431.
Origanumöl 498.
Orlean 328.
Orleanfarbstoff 328.
Oroselon 431.
Oroselonhydrat 431.
Orseille 332.
Osmazom 761.
Oxalazophenylimid 890.
Oxalit 465.
Oxalium 107.
Oxalsäure 104.
— (Reactionen) 913.
Oxaluranilid 891.
Oxalursäure 637.
Oxamelanil 881.
Oxamethan 591.
Oxamethylan 554.
Oxamid 108.
Oxamidkleesäure 108.
Oxamid-Oxanilid 879.
Oxaminsäure 108.
Oxanilid 886.
Oxanilidsäure 886.
Oxanilsäure 886.
Oxyacanthin 791.
Oxybromkakodyl 565.
Oxychloracetyl 580.

Oxychlorelayl 520.
Oxychlorkakodyl 565.
Oxychlorkakodylsäure 566.
Oxychlorkakodylsaures Chlorquecksilber 566.
Oxychlornaphtalenose 530.
Oxycyanpicramyl 244.
Oxycyansäure 57.
Oxylizarinsäure 313.
Oxynaphtalin 532.
Oxychlornaphtalose 530.
Oxypeucedanin 430.
Oxyphensäure 296.
Oxypikrinsalpetersäure 736.
Oxypikrinsäure 736.
Oxyporphyrinsalpetersäure 323.
Oxysilvinsäure 446.
Oxysulfobromspiroylige Säure 250.
Ozokerit 467.

P.

Paarung 15.
Palmenwachs 225.
Palminsäure 208.
Palmitin 215.
Palmitinsäure 193.
Palmwachs-Harz 454.
Pancopal 452.
Papaverin 801.
— (Reactionen) 928.
Papaverinchlorwasserstoff 802.
Papaverinchlorwasserstoff-Chlorplatin 802.
Pappelbitter 351.
Parabansäure 640.
Paracholsäure 656.
Paracitronsäure 132.
Paracyan 51.
Paracyansäure 55 und 77.
Paracyansilber 51.
Para-Ellagsäure 286.
Paraffin 539.
Parafumarsäure 110.
Parakakodyloxyd 566.
Parakomensäure 139.
Paralbumin 603.
Paramenispermin 853.
Paramid 109.
Paramilchsäure 134.
Paramorphin 800.
Paramylen 626.
Paramylon 409.
Paranaphtalin 537.
Paranicen 236.
Paranicin 236.
Parapektin 418.
Parapektinsäure 419.
Paraspiroylige Säure 250.
Paratartralsäure 128.
Paratartrelsäure 128.
Paravitellin 694.
Parellsäure 340.
Paricin 832.
Paridin 433.
Pariglin 360.
Parin 433.
Pariserblau 92.
Pasto-Harz 455.
Pear-oil 621.
Pech 522.
—, burgundisches 445.
Pektase 416 und 696.
Pektin 417.
Pektinsäure 418.
Pektinsubstanzen 415.
—, (Reactionen) 922.
Pektose 415.
Pektosinsäure 418.
Pelargon 189.
Pelargonsäure 188.
Pelargonsaures Stickoxyd 190.
Pelargylchlorid 189.
Pelluteïn 854.
Pelosin 853.
Pelosinchlorwasserstoff 854.
Pelosinchlorwasserstoff-Chlorplatin 854.
Pelosin, chromsaures 854.
Pelosinhydrat 853.
Pentachlorxylon 526.
Pentoxyanthracin 538.
Pepsin 695.
Peptone 687.
Pereirin 791.
Persio 333.
Perubalsam 456.
—, weisser 448.
Peruvin 266.
Petersiliencampher 494.
Petersilienöl 494.
Petinin 870.
Petininchlorwasserstoff 871.
Petininchlorwasserstoff-Chlorplatin 871.
Petinin, salpetersaures 871.
—, schwefelsaures 871.
Petrolen 466.
Petroleum 466.
Petroseliben 494.
Peucedanin 429.
Peucedanit 429.
Peucyl 488.
Pfeffermünzöl 497.
Pfefferöl 493.
Pferdeharnsäure 644.
Pferdehufe 711.
Pflanzenalbumin 695.
Pflanzenbasen, organische 789.
—, sauerstofffreie 862.
—, sauerstoffhaltige 790.
Pflanzencaseïn 701.
Pflanzeneiweiss 695.
Pflanzenfaser 396.
Pflanzenfibrin 696.
Pflanzenleim 702.
Pflanzenschleim 414.
Pflanzentalg, chinesischer 216.
Pflaster 222.
Phaeoretin 342.
Phaiensulfid 70.
Phalensulfid 71.
Phelensulfid 71.
Phenetol 598.
Phenol 252.
Phenyl 253.
Phenylamin 873.

Phenyloxyd, cyansaures 881.
Phenylharnstoff 885.
Phenyloxydhydrat 252.
Phenylsäure 252.
Phenylwasserstoff 233.
Phlobophan 300.
Phloretin 327.
Phloretinsäure 327.
Phloridzein 327.
Phloridzein-Ammoniak 327.
Phloridzin 326.
Phloridzinsäure 326.
Phocensäure 181.
Phönizinschwefelsäure 738.
Phormin 812.
Phoron 506.
Phosbimethyl 564.
Phosphacetsäure 165.
Phostrimethyl 564.
Phtalamid 535.
Phtalamsäure 535.
Phtalanil 891.
Phtalanilidsäure 891.
Phtalanilsäure 891.
Phtalimid 535.
Phtalinsäure 535.
Phtalsäure 535.
Phycinsäure 147.
Phycit 376.
Phylloretin 463.
Physalin 364.
Piauzit 465.
Picamar 527.
Pichurimöl 504.
Pichurimtalgsäure 192.
Pichurin 215.
Picolin 871.
— (Reactionen) 933.
Picolinchlorwasserstoff 872.
Picolinchlorwasserstoff-Chlorplatin 872.
Picolin, oxalsaures 872.
—, salpetersaures 872.
—, schwefelsaures 872.
Picramyl 245.
Picramyloxyd 239.
Picranissäure 260.
Picril 245.
Picromel 653.
Pigment, schwarzes 748.
Pikraminsäure 735.
Pikrinsalpetersäure 733.
Pikrinsäure 733.
Pikro-Erythrin 336.
Pikrotoxin 353.
Pilzsäure 147.
Pimarsäure 446.
—, amorphe 447.
Pimarsäurehydrat 447.
Pimelinsäure 201.
Pimentsäure 273.
Pininsäure 446.
Piperidin 849.
Piperidinchlorwasserstoff 849.
Piperidinharnstoff 850.
Piperidin-Schwefelkohlenstoff 850.
Piperin 848.
— (Reactionen) 932.
Piperinchlorwasserstoff-Chlorplatin 849.
Piperinchlorwasserstoff-Chlorquecksilber 849.
Pitoyin 832.
Pittakal 542.
Platincyankalium 96.
Platincyanwasserstoff 96.
Plumbagin 329.
Poleyöl 497.
Polien 70.
Pollenin 702.
Polychroit 324.
Polychrom 354.
Polychromsäure 358.
Polygalasäure 146 und 368.
Polygalin 368.
Pomeranzenblüthöl 491.
Pomeranzenöl 491.
Ponaxgummi 444.
Populin 351.
— (Reactionen) 919.
Porphyrharmin 856.
Porphyrinsäure 323.
Porphyroxin 813.
Porrisalpetersäure 323.
Porrisäure 322.
Portugalöl 491.
Primulin 329.
Produkte der trockenen Destillation 513.
Propaldehyd 176.
Propion 175.
Propionsäure 174.
— (Reactionen) 917.
Propionyl 176.
Propionyloxydhydrat 176.
Propylätherschwefelsäure 616.
Propylalkohol 615.
Propylamin 616.
Propylen 182.
Propylengas 521.
Propylnarcotin 802.
Propyloxydhydrat 615.
Protein 673.
Proteinchlorid 684.
Proteinkörper 670.
— (Reactionen) 924.
Protid 681.
Pseudochinin 832.
Pseudoessigsäure 174.
Pseudomorphin 812.
— (Reactionen) 928.
Pseudo-Orcin 336.
Pseudorhodan 69.
Pseudostearoptene 479.
Psoralein 858.
Ptelicyloxyd, salpetrigsaures 165.
Pteritannsäure 301.
Ptyalin 695.
Purpurin 313.
Purpurinschwefelsäure 740.
Purpursäure 637.
Purpurschwefelsäure 738.
Purreesäure 322.
Purreeschwefelsäure 323.
Purrenon 323.
Pyin 695.
Pyren 538.
Pyridin 871.
Pyridinchlorwasserstoff-Chlorplatin 871.

Pyroamarin 246.
Pyrofucusol 513.
Pyrofurfol 512.
Pyrogallussäure 286.
Pyroguajacsäure 275.
Pyromeconsäure 139.
Pyromellithsäure 109.
Pyromoringerbsäure 296.
Pyropektinsäure 417.
Pyropimarsäure 447.
Pyropissit 464.
Pyroweinsäure 121.
Pyroxanthin 541.
Pyroxanthogen 541.
Pyroxylin 400.
Pyrrhopin 814.
Pyrrol 870.
Pyrrolbasen 870.

Q.

Quadrichlorbuttersäure 178.
Quadrichlorbutyral 180.
Quadrichlorvaleriansäure 183.
Quassiin 362.
— (Reactionen) 919.
Quecksilberbranderz 468.
Quecksilbermethyl 568.
Quecksilberoxyd, essigsaures 170.
—, weinsaures 126.
Quecksilberoxydul, cyansaures 54.
—, fulminansaures 58.
—, quecksilberknallsaures 58.
Quellsäure 427.
Quellsatzsäure 426.
Quercin 348.
Quercit 377.
Quercitrin 301.
Quercitrinsäure 301 und 329.
Quercitrongerbsäure 300.
Quinine 820.

R.

Radical-Kerntheorie 17.
Radicaltheorie 8.
Rahm 699.
Rautenöl 191.
Retinasphalt 465.
Retinit 465.
Retinol 528.
Retinyl 528.
Retisteren 539.
Rhabarbersäure 341.
Rhamnin 328.
Rhaponticin 342.
Rhodan 67.
Rhodanäthyl 604.
Rhodankalium 67.
Rhodanmetalle 68.
Rhodanmethyl 561.
Rhodanverbindungen (Reactionen) 912.
Rhodanwasserstoffsäure 68.
Rhodeoretin 459.
Rhodeoretinolsäure 460.
Rhodeoretinsäure 450.
Rhodizonsäure 109.
Rhodotannsäure 300.
Rhodoxanthin 300.
Ricinölsäure 208.
Ricinolamid 208.
Ricinolein 217.
Ricinstearinsäure 193.
Roccellinin 338.
Rohasphalt 466.
Römisch Kümmelöl 271.
Rohrzucker 382.
— (Reactionen) 921.
Rosenöl 503.
Rosmarinöl 499.
Rosolsäure 542.
Rothgallussäure 286.
Rubeanblei 71.
Rubeanwasserstoff 71.
Rubervthrinsäure 309.
Rubiacin 314.
Rubian 309.
Rubianin 314.
Rubichlorsäure 297.
Rubinsäure 291.
Rubiretin 314.
Rubitannsäure 298.
Rubrinsalpetersäure 735.
Rufimorinsäure 296.
Rufin 327 und 351.
Rufinschwefelsäure 741.
Rumicin 342.
Runkelrübenzucker 382.
Rusiochin 824.
Rutilinschwefelsäure 351.
Rutinsäure 190 und 315.
Rutylchlorür 191.

S.

Sabadillin 841.
Sabinaöl 492.
Saccharate 387.
Saccharum Saturni 168.
Sadebaumöl 492.
Safflor 323.
Safflorgelb 324.
Saftgrün 328.
Sagapenum 445.
Salbeiöl 498.
Salicin 348.
— (Reactionen) 919.
Salicon 252.
Salicylige Säure 248.
Salicylsäure 251.
Salicylwasserstoff 248.
Saligenin 349.
—, wasserfreies 349.
Saliretin 349.
Salithol 598.
Sal Seignette 126.
Salzbasen, organische 765.
Sandarach 450.
Sandarak 450.
Sandelholz 319.
Sanguinarin 814.
Santelholz 319.
Santalin 319.
Santalsäure 319.
Santonin 144.
— (Reactionen) 916.
Santoninsäure 144.

Saponin 367.
— (Reactionen) 919.
Saponsäure 368.
Sarcocolla 453.
Sarkokolle 453.
Sarkolemma 706.
Sarkosin 764.
Sarkosinchlorwasserstoff 765.
Sarkosin, schwefelsaures 765.
Sassafrascampher 504.
Sassafrasöl 504.
Sassaparillin 360.
Säuren, stickstoffhaltige 632.
Sauerkleesalz 107.
Scammonium 454.
Scheererit 465.
Schellack 442.
Schieferöl 467.
Schiessbaumwolle 400.
Schildplatt 711.
Schillerstoff 354.
Schleimharze 439.
Schleimsäure 381.
Schleimstoff 695.
Schnellessigfabrikation 161.
Schwammsäure 147.
Schwarzer Fluss 123.
Schwefeläther 576.
Schwefeläthyl, dreifach 603.
—, einfach 602.
Schwefeläthylkalium, kohlensaures 590.
Schwefeläthyl, kohlensaures 590.
Schwefeläthylkupfer mit Kupfersemisulfid 590.
Schwefeläthyl, zweifach 602.
—, zweifach, zweifach kohlensaures 590.
Schwefelallyl 905.
Schwefelamyl, einfach 623.
—, zweifach 623.
Schwefelbenzoyl 243.
Schwefelblausäure 68.
Schwefelcetyl 629.
Schwefelcyan 69.
— (Reactionen) 912.
Schwefelcyanäthyl 604.
Schwefelcyanallyl 901.
Schwefelcyan-Ammonium 70.
Schwefelcyanamyl 624.
Schwefelcyanbenzoyl 247.
Schwefelcyankalium 66.
Schwefelcyanmethyl 561.
Schwefelcyansinapin 897.
Schwefelcyanwasserstoff 68.
Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak 70.
Schwefelelayl 519.
Schwefelferulylschwefelplatin 907.
Schwefelkakodyl 566.
—, sulfokakodylsaures 566.
Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl 603.
Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl 561.
Schwefelmellankalium 98.
Schwefelmellanwasserstoff 98.
Schwefelmethyl, dreifach 561.
—, einfach 560.
—, zweifach 560.
Schwefelnaphtalidam-Carbamid 533.
Schwefelodmyl 207.
Schwefelpicramyl 245.
Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl 603.
Schwefelstibmethylium 568.
Schwefelterbutyl 908.
Schwefelwasserstoff-Hydrochinon 141.
Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl 603.
Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl 623.
Schwefelwasserstoff-Schwefelcetyl 629.
Schwefelwasserstoff-Schwefelelayl 520.
Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl 561.
Schweinfurthergrün 170.
Schweiss 652.
Schweisssäure 652.
Scillitin 347.
Scleretinit 465.
Sclerogen 397.
Scoparin 325.
Sebamid 597.
Sebaminsäure 597.
Sebacylsäure 206.
Seidenstoff 712.
Seifen 221.
Seignettesalz 126.
Selenäthyl 604.
Selenaldin 173.
Selencyanblei 72.
Selencyankalium 72.
Selencyansilber 72.
Selencyanwasserstoff 72.
Seleniofurfol 512.
Selenkakodyl 566.
Selenmercaptan 604.
Selenwasserstoff-Selenäthyl 604.
Semanilin 882.
Seminaphtalidam 534.
Seminaphtalidin 534.
Senegal-Gummi 412.
Senegin 368.
— (Reactionen) 919.
Senföl, ätherisches 901.
Senfölammoniak 902.
Senfölanilin 903.
Senfölgährung 901.
Senfölnaphtalidin 903.
Sepirin 855.
Serapin-Gummi 445.
Serolin 750.
Serumcasein 692.
Shea-Butter 216.
Sicherheitslampe 516.
Siegellack 443.
Silberknallsäurehydrat 59.
Silberoxyd, acetyligsaures 173.
—, aconitsaures 112.
—, acrylsaures 221.
—, ätherschwefelsaures 582.
—, apophyllensaures 806.
—, cholalsaures 658.
—, citrobianilsaures 888.
—, citromonanilsaures 888.
—, cyansaures 54.
—, essigsaures 170.
—; everninsaures 339.
—, fulminansaures 59.
—, fumarsaures 111.
—, hemipinsaures 808.
—, hidrotinsaures 652.
—, hippursaures 650.
—, hyocholinsaures 667.

Silberoxyd, inosinsaures 669.
—, isatinsaures 733.
—, itaconanilsaures 888.
—, opiansaures 107.
—, oxalsaures 707.
—, oxalursaures 637.
—, oxanilsaures 887.
—, oxypikrinsaures 736.
—, pikrinsaures 735.
—, propionsaures 175.
—, saures knallsaures 59.
—, silberknallsaures 59.
—, succinanilidsaures 887.
—, weinsaures 126.
Silvinsäure 446.
Sinäthylamin 904.
Sinäthylaminchlorquecksilber 904.
Sinäthylaminchlorwasserstoff - Chlorplatin 904.
Sinamin 903.
Sinaminchlorquecksilber 903.
Sinaminchlorwasserstoff-Chlorplatin 903.
Sinapin 897.
Sinapinsäure 898.
Sinapin, wirkliches 899.
Sinapolin 902.
Sinkalin 898.
Sinkalinchlorwasserstoff-Chlorgold 899.
Sinkalinchlorwasserstoff-Chlorplatin 899.
Sipeerin 855.
Sirinsäure 189.
Smilacin 360.
Smilaspersäure 146.
Smyrnengummi 455.
Solanelainsäure 193.
Solanin 842.
— (Reactionen) 931.
Solaninchlorwasserstoff 843.
Solanin, gerbsaures 843.
Solaninhydrat 843.
Solanin, salpetersaures 843.
—, schwefelsaures 843.
Solanostearinsäure 193.
Sorbin 378.
Sorbinsäure 379.
Spaniolitmin 334.
Sparteïn 866.
Sparteïnchlorwasserstoff 866.
Sparteïnchlorwasserstoff-Chlorplatin 866.
Sparteïn, pikrinsaures 866.
Speichel 695.
Speichelstoff 695.
Sperma ceti 226.
Spermatin 695.
Spicöl 499.
Spiritus 573.
— acetico-aethereus 595.
— Mindereri 170.
— muriatico-aethereus 601.
— nitri dulcis 585.
— Salis dulcis 601.
— vini 573.
Spiraeain 329.
Spirol 252.
— (Reactionen) 918.
Spirolschwefelsäure 253.
Spiroylamid 254.
Spiroylamidsäure 254.
Spiroylimid 250.
Spiroylimidamid 250.
Spiroylimideisen 250.
Spiroylimidkupfer 250.
Spiroylige Säure 248.
— (Reactionen) 918.
—, zweifach schwefligsaures Kali 251.
Spiroylnitrid 259.
Spiroylsäure 251.
Stärke 404.
— (Reactionen) 922.
Stärkegummi 411.
Stärkezucker 388.
Staphisaïn 848.
Stannäthyl 611.
Stannäthylchlorid 611.
Stannäthyljodid 611.
Stannäthyloxyd 611.
Stannmethyl 568.
Stearin 216.
Stearinsäure 196.
Stearon 200.
Stearophan 216.
Stearophansäure 202.
Stearopten 477.
Steinkohlen 399.
Steinkohlengas 515.
Steinkohlen, Harze derselben 464.
Steinkohlenöl 528.
Steinkohlentheeröl 528.
Steinöl 467.
Sternanisöl 262.
Stetal 630.
Stethylalkohol 630.
Stibäthyl 609.
Stibäthylchlorid 610.
Stibäthyljodid 610.
Stibäthyloxyd 610.
—, antimonigsaures 610.
—, salpetersaures 610.
—, schwefelsaures 610.
Sibäthylsulfid 610.
Stibio-Kali tartaricum 124.
Stibmethyl 567.
Stibmethyliumoxyd 567.
—, salpetersaures 568.
Stibmethyliumoxyd-Salze 568.
Stibtriäthyl 609.
Stickoxyd-Pelargonsäure 190.
Stickstoffacetyl 170.
Stickstoffbenzid 234.
Stickstoffbenzoyl 238.
Stickstoffbutyryl 179.
Stickstoffchloracetyl 166.
Stickstoffcinnamyl 266.
Stickstofffurfurol 512.
Stickstoffpicramyl 246.
Stickstoffpropionyl 175.
Stickstoffvaleryl 184.
Stilbylige Säure 243.
Stilbylsäure 242.
Stillistearinsäure 193.
Stinkasand 444.
Storax 457.
—, flüssiger 457.
Strammonin 846.
Struthiin 367.
Strychnin 833.

Strychnin (Reactionen) 930.
Strychninchlorwasserstoff 836.
Strychninchlorwasserstoff-Chlorplatin 836.
Strychnin, chromsaures 836.
Strychnincyaneisenwasserstoff 836.
Strychnineisensesquicyanidwasserstoff 836.
Strychnin, essigsaures 836.
Strychninfluorwasserstoff 836.
Strychnin, gerbsaures 836.
—, hippursaures 836.
—, jodsaures 836.
Strychninjodwasserstoff 836.
Strychnin, kohlensaures 835.
—, oxalsaures 836.
—, phosphorsaures 835.
Strychninsäure 835.
Strychnin, salpetersaures 835.
Strychninschwefelcyanwasserstoff 836.
Strychnin, schwefelsaures 835.
—, überchlorsaures 836.
—, überjodsaures 836.
—, weinsaures 836.
Styracin 266.
Styracon 267.
Styrax 457.
Styrol 263.
Styron 267.
Styphninsäure 736.
Suberanilid 890.
Suberanilidsäure 890.
Suberanilsäure 890.
Suberon 201.
Suberylsäure 200.
Substitutionserscheinungen 10.
Substitutionstheorie 13.
Succinamid 115 und 592.
Succinanil 887.
Succinanilid 887.
Succinanilidsäure 887.
Succinanilsäure 887.
Succinin 461.
Succinon 115.
Succinschwefelsäure 114.
Succylsäure 112.
Süssholzzucker 370.
Süssstoffe 368.
Sulfäthylschwefelsäure 603.
Sulfamylschwefelsäure 623.
Sulfanilidsäure 875.
Sulfanilsäure 875.
Sulfanisolid 259.
Sulfanisolsäure 259.
Sulfazopicramyl 245.
Sulfessigsäure 166.
Sulfide, natürliche 896.
Sulfisatin 732.
Sulfisatyd 733.
Sulfmetaldehyd 172.
Sulfobenzid 234.
Sulfobenzidschwefelsäure 234.
Sulfobenzoëschwefelsäure 235.
Sulfobenzol 244.
Sulfobenzoylamid 238.
Sulfobenzoylwasserstoff 245.
Sulfocarbanilid 892.
Sulfochlorisatyd 731.
Sulfocumidschwefelsäure 270.
Sulfocymidschwefelsäure 272.
Sulfoform 160.
Sulfoglutinschwefelsäure 537.
Sulfohydrochinon, braunes 142.
—, gelbes 142.
Sulfomethylan 551.
Sulfomorphid 794.
Sulfonaphtalid 536.
Sulfonaphtalin 536.
Sulfonaphtalinsäure 536.
Sulfonarcotid 809.
Sulfopiansäure 808.
Sulfospiroylsäure 254.
Sulfotolid 256.
Sulfotolidschwefelsäure 256.
Sulfozimmtschwefelsäure 264.
Sulfparacetylschwefelsäure 519.
Sumbulsäure 139.
Sumpfluft 516.
Surinamin 791.
Synantherin 410.
Synaptas 696.
Syntonin 706.
Syringin 317.
Syrupzucker 393.

T.

Takamahak 455.
Talgsäure 196.
Tanacetin 347.
Tanacetöl 502.
Tannaspidsäure 301.
Tannin 283.
Tanningenamsäure 287.
Tanningensäure 289.
Tanninsäure 283.
Tannomellansäure 286.
Tannoxylsäure 287.
Tapiocca 404.
Tartarus ammoniatus 126.
— boraxatus 125.
— depuratus 123.
— emeticus 124.
— ferratus 125.
— martialis 125.
— stibiatus 124.
— tartarisatus 123.
Tartralsäure 121.
Tartrelsäure 121.
Tartrylsäure 118.
Taurin 663.
Taurocholsäure 662.
Taurylsäure 634.
Tekoretin 463.
Teleoxydische Mineralstoffe 672.
Telluräthyl 604.
Telluräthylbromid 605.
Telluräthylchlorid 604.
Telluräthyljodid 605.
Telluräthyloxyd 604.
—, salpetersaures 604.
Terbulyl 908.
Tereben 485.
Terebene 480.
Terebenhydrate 482.
Terebenzinsäure 489.
Terebilen 488.

Terebinsäure 488.
Terebinthina 445.
Terechrysinsäure 489.
Terephtalsäure 489.
Teropiammon 805.
Terpenthin 445.
Terpentin 445.
Terpentincampher 486.
Terpentin, canadischer 447.
Terpentinchlorür 486.
Terpentin, französischer 446
—, gemeiner 445.
Terpentinöl 484.
Terpentinölcampher 487.
Terpentinölhydrat 486.
Terpentin-Pech 445.
Terpentinsäure 488.
Terpentin, Strassburger 447.
—, syrischer 448.
—, venetianischer 447.
Terpin 486.
Terpinöl 487.
Terra foliata tartari 167.
— foliata tartari crystallisata 167.
— japonica 290.
Tetrachlornaphtalin 531.
Tetrachloroxytannaspidsäure 301.
Tetrachlorsulfonaphtalinsäure 531.
Tetrâthylammonium 607.
Tetrâthylammoniumjodid 607.
Tetrâthylammoniumoxyd 607.
Tetramethylammonium 564.
Tetramethylammoniumjodid 564.
Tetramethylammoniumoxyd 564.
Tetramylammonium 625.
Tetramylammoniumjodid 625.
Tetramylammoniumoxydhydrat 625.
Teufelsdreck 444.
Thakceton 165.
Thebaïn 800.
— (Reactionen) 927.
Thebaïnchlorwasserstoff 801.
Thebaïnchlorwasserstoff-Chlorplatin 801.
Thebaïn, schwefelsaures 801.
Theegerbstoff 295.
Theer 522.
Theeröl, leichtes 522.
—, schweres 522.
Theïn 858.
Theobromin 862.
Theobrominchlorwasserstoff 862.
Theobrominchlorwasserstoff-Chlorplatin 862.
Theobromin, salpetersaures 862.
—, salpetersaures Silberoxyd 862.
Therytrin 165.
Thialdin 173.
Thierbasen, organische 781.
Thierkohle 676.
Thieröl 721.
Thierstärke 409.
Thiocyanwasserstoff 69.
Thiofucusol 513.
Thiofurfol 512.
Thiomelansäure 584.
Thionaphtalinschwefelsäure 537.
Thionaphtamsäure 534.
Thionessal 245.
Thionursäure 639.
Thiosinäthylamin 903.
Thiosinäthylaminchlorwasserstoff-Chlorplatin 903.
Thiosinamin 902.
Thiosinaminchlorquecksilber 902.
Thiosinaminchlorwasserstoff-Chlorplatin 902.
Thiosinamin-Silberoxyd, salpetersaures 902.
Thujaöl 492.
Thujen 492.
Thymianöl 499.
Thymen 499.
Thymol 500.
Tischlerleim 722.
Tolen 267.
Tolidwasserstoff 255.
Tolin 255.
Tolubalsam 456.
Toluidin 256.
Toluol 255.
Toluylsäure 254.
— (Reactionen) 918.
Tonkacampher 267.
Torf 399.
—, Harze desselben 463.
Tournesol 333.
Tournesol-Läppchen 343.
Tragantin 414.
Traubensäure 128.
— (Reactionen) 915.
—, künstliche 829.
Traubenzucker 387.
— (Reactionen) 921.
Traubenzucker-Chlornatrium 392.
Traubenzucker-Kalk 392.
Triäthylamin 606.
Triäthylamin-Jodäthyl 607.
Triamylamin 625.
Triamylamin-Jodamyl 625.
Tribromanilin 877.
Tribromcodeïn 798.
Trichloranilin 876.
Trichlorchinon 142.
Trichlorfilixsäure 302.
Trichlornaphtalin 531.
Trichloroxytannaspidsäure 301.
Trichlorsalicin 350.
Trichlorsulfonaphtalinsäure 531.
Trichlortannaspidsäure 301.
Tricetylamin 629.
Tricyantrichlorid 64.
Trigensäure 53.
Trimethyl-Alaun 563.
Trimethylamin 563.
Trimethylamin-Methyloxyd 564.
Trinitranisol 259.
Trinitro-Amarin 244.
Trinitroanthracinhydrat 538.
Trinitrogaultheriasäure 558.
Trinitro-Hydrobenzamid 244.
Trinitromesitol 165.
Trinitronaphtalin 534.
Trinitrospirolsäure 733.
Trioxynitroanthracinhydrat 538.
Trioxyproteïn 697.
Trioxyproteïnammoniak 696.

Tritylalkohol 615.
Tropin 845.
Turnbull's Blau 93.
Tyrosin 679.
Tyrosinschwefelsäure 680.

U.

Ueberchloräther 580.
Ueberchlorätherid 519.
Ueberchlorbromäther 580.
Ueberchloressigäther 595.
Ueberchlorkohlensäureäther 588.
Ueberharnsäure 789.
Uebermargarinsäure 200.
Ueberschwefelblausäure 70.
Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure 70.
Ulmin 423.
Ulminsäure 424.
Umbellinsäure 262.
Umsetzungen der org. Verb. 27.
Upas-Anthiar 361.
Upasbitter 361.
Uramil 637.
Uramilsäure 638.
Urenoxyd 53.
Urenoxyd-Ammoniak 781.
Urerythrin 754.
Urethan 588.
Urethylan 552.
Ureum 781.
Urinsäure 644.
Uroglaucin 754.
Urophäin 754.
Uroxansäure 641.
Uroxanthin 754.
Urrhodin 754.
Usninsäure 340.
Uvinsäure 128.

V.

Vaccinsäure 185.
Valaldehyd 183.
Valaldehyd-Ammoniak 183.
Valeral 183.
Valeramid 596.
Valeranilid 890.
Valeren 626.
Valeriansäure 180.
Valerol 502.
Valeron 183.
Valeryloxydhydrat 183.
Valyl 617.
Valylalkohol 617.
Valyloxyd, baldriansaures 182.
Veilchencampher 509.
Verantin 313.
Veratrin 839.
— (Reactionen) 931.
Veratrinchlorwasserstoff 840.
Veratrin, schwefelsaures 840.
—, überjodsaures 840.
Veratrumsäure 144.
Verbindungen, gepaarte 15.
—, indifferente 344.
Vermoderung 34.
Verseifung 222.
Verwesung 34.
Violin 791.
Viridin 743.
Viridinsäure 293.
Viridinschwefelsäure 740.
Viridöl 497.
Viscin 475.
Vitellin 694.
Vogelbeersäure 115.
Vogelbeerzucker 378.
Vogelleim 475.

W.

Wachholderbeercampher 492.
Wachholderbeerharz 450.
Wachholderbeeröl 492.
Wachse 223.
Wallrath 226.
Wasser, ätherisches 478.
Wasserstoffeisenmonocyanid 83.
Wasserstoffmonocyanid 73.
Weichharze 439.
Weidenbitter 348.
Weihrauch 451.
Weingeist 572.
Weinöl 583.
—, leichtes 583.
—, schweres 583.
—, süsses 584.
Weinsäure 118.
— (Reactionen) 914.
—, entzwirnte 829.
—, unwirksame 829.
Weinschwefelsäure 581.
Weinstein 123.
Weisser Fluss 123.
Weisstannenterpentin 447.
Weltersbitter 733.
Wermuthbitter 360.
Wermuthöl 500.
Wermuthsäure 112.
Wetter, schlagende 516.
Wolle, thierische 712.
Wismuthäthyl 612.
Wurmsamenöl 500.

X.

Xanthamylamid 620.
Xanthamylsäure 620.
Xanthanmetalle 70.
Xanthanwasserstoffsäure 70.
Xanthensulfid 70.
Xanthicoxyd 760.
Xanthil 589.
Xanthin 760.
Xanthingas 589.
Xantho-Cystin 760.
Xanthogenamid 589.
Xanthogensäure 589.
Xanthopensäure 808.
Xanthophyll 746.
Xanthoproteïnsäure 683.
Xanthorhamnin 328.
Xanthose 748.
Xanthurin 589.
Xylen 774.

Xylidin 774.
Xylit 570.
Xylitharz 571.
Xylitnaphta 570.
Xylitöl 570.
Xyloïdin 400.
Xylon 397.
Xyloretin 463.
Xythensulfid 70.

Y.

Ysopöl 498.

Z.

Zersetzungen der org. Verb. 38.
Zersetzungseducte 38.
Zersetzungsproducte 38.
Zimmtöl 265.
Zimmtsäure 262.
Zinkäthyl 613.
Zinkamyl 626.
Zinkknallsäurehydrat 60.
Zinkmethyl 568.
Zinkoxyd, baldriansaures 183.
—, essigsaures 168.
—, glycolsaures 647.
—, milchsaures 136.
—, pikrinsaures 734.
—, zinkknallsaures 60.
Zinnäthyl 611.
Zomidin 761.
Zucker 382.
—, amorpher 384.
Zucker-Baryt 387.
Zucker-Bleioxyd 387.
Zucker-Chlornatrium 387.
Zucker-Kalk 387.
Zuckerprobe (von *Trommer*) 920.
Zuckerrohrwachs 225.
Zuckersäure 385.
Zuckerschwefelsäure 390.
Zucker], unkrystallinischer 392.

Druck von J. S. Wassermann in Leipzig.

Geneigter Beachtung empfohlen!

Ueber vorliegendes Werk, das nunmehr den **2ten Band** des Gesammtwerkes u. d. T.:

Der Führer in die Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Pharmacie, Medicin und Toxikologie. — Nebst vielen in den Text gedruckten, *erläuternden Schema's*, einem *analytischen Anhange*, *systematischer Inhaltsübersicht* und *alphabetischem Register*. —

bildet, der **vollständig in zwei Bänden** umfasst:

Bd. I. *Führer in die* **unorganische** *Chemie* etc. $36\frac{1}{2}$ Bog. 8. eleg. brosch. $2\frac{1}{3}$ Thlr., in eleg. *engl. Einband* (Cambric) 2 Thlr. 18 Ngr.

Bd. II. *Führer in die* **organische** *Chemie* etc. $61\frac{1}{2}$ Bog. 8. eleg. brosch. 3 Thlr. 18 Ngr., in eleg. *engl. Einbd.* (Cambric) 3 Thlr. 26 Ngr.

In 3 Abtheilungen à $1\frac{1}{5}$ Thlr. erschienen!

sind uns, bereits nach Erscheinen der **1.** Abtheilung, von fast allen fachwissenschaftlichen Zeitschriften höchst anerkennende und meist sehr ausführliche Beurtheilungen geworden, so dass wir nicht anstehen, einige derselben — wortgetreu *in extenso* — hier folgen zu lassen. Es mögen dieselben zugleich als Rechtfertigung für uns in der Hinsicht gelten, dass wir, durch den Herrn Verf. von der Nothwendigkeit überzeugt, den ursprünglich angenommenen Umfang von 40 Bogen auf $61\frac{1}{2}$ Bogen ausdehnten, zumal wir, ohne Veranschlagung der bedeutend kleineren Schrift in der 2. und 3. Abthlg., den Preis nur nach Verhältniss der Bogenzahl erhöhten, sodass der des completen Werkes, im Vergleich zu dem ähnlicher derartigen Bücher, immerhin noch ein **sehr billiger** genannt zu werden verdient!

Das „*Archiv der Pharmacie*,“ 128r Bd. 1tes Heft, bespricht das Werk in folgender Weise:

Der dem pharmaceutischen und medicinischen Publikum schon lange rühmlichst bekannte Verfasser des obigen Werkes, *Dr. Heinrich Hirzel*, welcher bisher, wenn wir einige Monographien über Arzneikörper ausnehmen, uns vorzugsweise seine Arbeiten aus der unorganischen Chemie mittheilte und im Jahre 1852 die Literatur mit einem kurzgefassten Handbuche der unorganischen Chemie (Archiv d. Pharmacie 1853. Bd. I. pag. 77) bereicherte, hat jetzt auch ein Handbuch der organischen Chemie unter dem Titel: „Der Führer in die organische Chemie“, welches man auch als zweiten Theil seines Handbuches über die gesammte Chemie betrachten kann, erscheinen lassen. Nach diesem bescheidenen Titel sollte man glauben, dies Buch sei nur für Anfänger, Studirende bestimmt, doch kann ich aus voller Ueberzeugung es jedem Fachgenossen empfehlen, der auch schon seine Studien durchgemacht hat, da dies Werk, seiner Vollständigkeit wegen, ihm doch in aller Kürze über Alles Auskunft geben wird bis in die neueste Zeit; denn es sind z. B. schon die ersten Arbeiten *Pasteur's* über die Wein- und Traubensäure, die Arbeiten von *Rochleder* und den österreichischen Chemikern über die Gerbsäuren, die von *W. Heintz* über die Fettsäuren und ähnliche angeführt und benutzt.

Aus der ganzen Anlage des Werkes spricht sich die Befähigung des Verfassers zu einem nützlichen Schriftsteller aus, ja selbst das Formelle ist zweckmässig. Der Druck, selbst der kleinsten Schrift, ist deutlich und dem Auge nicht unangenehm, die Ueberschriften treten scharf hervor, das Wesentlichste ist grösser, das weniger Wesentliche, die Um- und Zersetzungen mit kleinerer Schrift gedruckt, und die chemischen Vorgänge sind durch in den Text gedruckte Schema's sehr gut verdeutlicht. Dem Buche soll ausser dem Inhaltsberichte auch ein alphabetisches Sach-

register und, was mir besonders empfehlenswerth erscheint, ein analytischer Anhang beigefügt werden. Der Druckfehler sind nur wenige, ich habe nur **2** oder **3** in dieser ersten Abtheilung gefunden, was besonders bei chemischen Handbüchern hoch anzuschlagen ist, da falsche Buchstaben und Zahlen in den Formeln dem Anfänger das ganze Buch fast unbrauchbar machen!

Dies Handbuch der organischen Chemie ist als ein selbstständiges in jeder Art anzusehen; denn obgleich der Verf. in der Einleitung auf seinen „Führer in die unorganische Chemie" verweist und es ihm nur dadurch möglich wurde, auf so wenigem Raume, auf circa 40 Bogen so viel, ja man kann sagen Erschöpfendes zu geben, und obgleich die Ansichten Anderer nicht blos angeführt und besprochen, sondern auch verarbeitet worden sind, so ist doch Alles zu einem selbstständigen System verschmolzen etc. etc.

. Das ganze Werk ist mit steter Rücksicht auf die Pharmacie, Medicin und Toxikologie bearbeitet, deshalb auch immer in einem Anhange zu den rein wissenschaftlichen Betrachtungen der schon gebildet vorkommenden oder durch die Kunst dargestellten und irgend wie in genannter Beziehung Anwendung findenden Substanzen aufgeführt und besprochen worden, so z. B. bei der Ameisensäure das Formylchlorid, nach den Fettsäuren die flüssigen und festen Fette, zu welchen letzteren auch das Wachs gezogen wird, endlich auch die Seifen und Pflaster. Bei jedem Stoffe ist auch sein Aequivalent, Wasserstoff als Einheit genommen, angegeben.

Wenn man bei dieser Darstellungsart des Verf. genaue Kenntniss der genannten Wissenschaften und seine vorzügliche Befähigung, Alles praktisch aufzufassen, klar und lebendig darzustellen, kennt, so wird daraus wohl mit Recht der Schluss gezogen werden können, dass dies Werk allen Pharmaceuten, Medicinern und Toxikologen höchst willkommen sein muss, und dass ich dasselbe als höchst nützlich, seinem Zweck vollkommen entsprechend empfehlen kann.

„*Buchner's N. Repertor. f. Pharm.*", 1854, III., fällt nachstehendes Urtheil:

Das vorliegende Werk schliesst sich dem vom Verf. vor einiger Zeit herausgegebenen „Führer in die unorganische Chemie" als II. Band an und bildet mit ersterem ein für den Umfang desselben verhältnissmässig vollständiges Lehrbuch der Chemie. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diesem II. Bande eine nicht minder günstige Aufnahme wie dem I. Bande zu Theil werde. Manche der besseren Lehr- und Handbücher der organischen Chemie verlieren offenbar dadurch an praktischer Brauchbarkeit, dass ihrer Eintheilung eine rein wissenschaftliche Basis zu Grunde gelegt ist, wodurch Körper der heterogensten Natur in eine Klasse zusammengestellt sind und so dem Anfänger der Ueberblick bedeutend erschwert wird. Der Verf. hat diese Klippe glücklich vermieden, indem er sowohl die in der Natur fertig gebildet vorkommenden Verbindungen, als auch die künstlich darstellbaren, in ungezwungene Gruppen vereinigte, wohl erkennend, dass eine gründlich wissenschaftliche und zugleich allgemein fassliche Eintheilung des der organischen Chemie angehörigen grossen Materials nach dem jetzigen Stande unseres Wissens noch nicht wohl möglich ist.

Da die Ansichten über die innere Zusammensetzung der organischen Körper nicht so feststehen, als dies bei den Verbindungen des unorganischen Reiches der Fall ist, so hat der Verf. es nicht versäumt, neben dem Vorkommen, der Bildung, Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Körper auch die Theorie über deren Constitution, Umsetzungen und Zersetzungen in den betreffenden Abschnitten besonders hervorzuheben. In der Einleitung behandelt der Verf. diese theils sehr von einander abweichenden Ansichten, die Radikaltheorie, die Lehre der chemischen Typen, die Paarung und Kerntheorie, ohne sich jedoch selbst weiter in theoretische Speculation einzulassen etc. etc.

. Die Darstellung zeichnet sich durch bestimmte Klarheit aus und gewährt ein anschauliches Bild des beschriebenen Gegenstandes. Die specielle Uebersicht des vorliegenden Materials begründet die Ueberzeugung, dass das Werk in Form und Inhalt seinem Titel vollkommen entspreche, indem sich der Lernende diesem Führer mit Sicherheit anvertrauen kann, um durch ihn den Weg zur Erlangung gründlicher Kenntnisse im Gebiete der organischen Chemie nicht zu verfehlen.

„*Wittstein's Vierteljahrschrift f. Ph.*," III. Jahrg. 2tes Heft, sagt in einer vorläufigen Anzeige des Hirzel'schen Werkes u. A.:

Unsere Leser erinnern sich aus dem II. Bande S. 138 dieser Zeitschrift, dass von demselben Verfasser vor 2 Jahren auch ein „Führer in die unorganische Chemie" erschien, welcher sich einer sehr günstigen Beurtheilung zu erfreuen hatte. Einige kleine Mängel, auf welche wir dort aufmerksam zu machen uns erlaubten, finden wir in dem „Führer in die organische Chemie" nicht mehr; namentlich enthält dieser ausser dem alphabetischen Register auch das so nothwendige systematische In-

haltsverzeichniss, im Ganzen aber ist er mit derselben löblichen Einsicht, Sachkenntniss und selbstständigen Urtheilskraft bearbeitet wie der erste Band etc. etc.
. Durch Anwendung **kleinerer** Schrift konnte eine grosse Menge von Verbindungeu ohne Störung der Uebersicht kurz behandelt werden, und das Werk erlangte dadurch eine, gewiss für den Umfang desselben überraschende Vollständigkeit. Die zur Verdeutlichung chemischer Vorgänge so vortheilhaften Schemata finden sich auch in diesem Bande, so oft es möglich war, in den Text eingeschaltet.

„*Schmidt's Medicin. Jahrbücher*," Bd. 82. Heft 3, äussern sich über dasselbe wie folgt:

Gedrängte fassliche Darstellung bei vieler Sachkenntniss, Vorzüge, die wir bereits bei Besprechung des ersten Bandes hervorhoben, zeichnen auch den zweiten Band vor zahlreichen ähnlichen Literaturerzeugnissen vortheilhaft aus. Schematische Uebersichten verwickelterer Zersetzungsvorgänge erleichtern allenthalben das Verständniss, und sind sehr zweckmässig dargestellt. Die vorliegende erste Hälfte reicht bis zu den Farbstoffen. Im Allgemeinen ist der Systematik die Radicaltheorie zu Grunde gelegt.

Das Urtheil des Herrn Prof. Dr. *Ed. Schweizer* in *Zürich* lautet, wörtlich nach seinem Briefe, folgendermassen üder die **1.** u. **2.** Abth. des Buches:

„Ihren Führer in die organische Chemie halte ich für ein sehr schätzbares Buch, da es, wie kaum eines der neuesten Werke über organische Chemie, die Wissenschaft in ihrem **ganzen** Umfange in verhältnissmässig so kleinem Raume darstellt. Die grosse Masse von Thatsachen ist getreu den Originalarbeiten mit grossem Fleisse verarbeitet und geordnet worden. Die Anordnung des Ganzen ist eine dem jetzigen Stande der organischen Chemie gewiss angemessene; die theoretischen Ansichten treten mit vollem Rechte in den Hintergrund, sind aber dennoch in einer Weise behandelt und besprochen, dass der Studirende eine genaue Kenntniss davon erhält, ohne dass er einseitig zu der einen oder andern Theorie hingezogen wird. Ihr Standpunkt als Verfasser ist nach meiner Ansicht ein freier, selbstständiger." —

„Was die Bestimmung des Buches betrifft, so glaube ich, ist es allerdings mehr für Vorgerücktere als für Anfänger. Für letztere ist es zu umfangreich und enthält eine zu grosse Masse von Gegenständen, die er noch nicht gehörig zu bewältigen im Stande ist. Freilich haben Sie ganz zweckmässig das weniger wichtige mit kleinerer Schrift drucken lassen. Für Vorgerücktere, gewiss auch für gemachte Chemiker und Pharmaceuten ist es ein sehr brauchbares **Handbuch**, gewissermassen ein **kleiner Gmelin**, das ihm zum Nachschlagen etc. vortreffliche Dienste leistet, indem, so viel ich wenigstens bis jetzt beobachtet habe, das Thatsächliche mit grosser Vollständigkeit und Präcision behandelt ist." —

Und so glauben wir nicht umsonst das vorgenannte Werk der ausgedehntesten Theilnahme des Publikums empfohlen zu haben!

Leipzig, im September 1854.

Herrmann Bethmann's Verlagshdlg.

In **gleichem Verlage** erschienen und sind, wie Vorstehendes, durch *jede gute Buchhandlung* Deutschlands und des gesammten Auslandes zu beziehen:

Hirzel, Dr. H., Ueber die Einwirkung des Quecksilber-Oxydes auf das Ammoniak und die Ammoniak-Verbindungen. 5 Bogen, Lexicon-Format. brosch. 16 Ngr.

—— Die Nux vomica und ihre Bestandtheile. Zusammenstellung der bis zum heutigen Tage hierüber gesammelten Erfahrungen. Lexicon-Format. brosch. 5 Ngr.

—— Das Opium und seine Bestandtheile. Zusammenstellung der bis zum heutigen Tage hierüber gesammelten Erfahrungen. Lexicon-Format. brosch. 10 Ngr.

Ausführlichere Prospecte über des Verfassers sämmtlich sehr günstig recensirte Schriften sind überall **sofort gratis** zu erhalten!

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Hirzel, Christoph Heinrich

Der Führer in die organische Chemie (oder, Der Führer in die Chemie . II. Bd.)

Lpzg 1854

Chem. 144 na
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072911-7